ORSAY

N° d'ordre :

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

par

TRAN HUU DANH

CARACTERISATION DE L'ETAT AMORPHE DES COMPOSES $Cd\ Ge_{1-x}\ Sb_x\ As_2$ $(0 \leqslant x \leqslant 0{,}5)$ ET ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU COMPOSE $CdGeAs_2$

Soutenue le 6 octobre 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	GRIVET	Président
	DONG	
	SOUSTELLE	
	VAPAILLE	
Mme	PRUDHOMME	

ORSAY

N° d'ordre :

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

par

TRAN HUU DANH

CARACTERISATION DE L'ETAT AMORPHE DES COMPOSES $Cd\ Ge_{1-x}\ Sb_x\ As_2$ $(0 \leqslant x \leqslant 0{,}5)$ ET ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU COMPOSE $CdGeAs_2$

Soutenue le 6 octobre 1982, devant la Commission d'Examen

MM.	GRIVET	Président
	DONG	
	SOUSTELLE	
	VAPAILLE	
Mme	PRUDHOMME	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Matériaux du Service de Chimie - Physique, CEN-Saclay.

Je tiens à remercier Monsieur ALBANY qui m'a accueilli au Laboratoire et qui a suivi le développement de ces recherches, ainsi qu'à Messieurs NGUYEN VAN DONG, AUGUIN et DEFRESNE qui m'ont aidé et dirigé au cours de ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur GRIVET qui me fait l'honneur de présider le jury.

Les Professeurs PRUD'HOMME, SOUSTELLE et VAPAILLE veulent bien faire partie du jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils trouvent à cette étude.

Je remercie, par ailleurs, Madame CHARPIN pour l'analyse par diffraction aux rayons X.

Je remercie également Messieurs Hasson et Maire pour les études stéréologiques.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0040

TABLE DES MATIERES

pages

INTRODUCTION. 1

PREMIERE PARTIE 4

CHAPITRE I. RAPPELS THEORIQUES DES PROPRIETES THERMIQUES DES SOLIDES VITREUX.

I.1. Température de vitrification T_v et processus de relaxation 4

I.2. La transformation vitreuse T_g 7

I.2.1. Influence du régime de montée en température sur la transition vitreuse.....

I.2.1.1. Modèle de Bartenev 8

I.2.1.2. Modèle de J.H. Hutchinson et A.J. Kovacs 11

I.3. La cristallisation 17

I.3.1. Méthode de Kissinger 18

I.3.2. Modèle de cinétique de cristallisation en régime dynamique dans les solides amorphes 19

CHAPITRE II. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

II.1. Préparation des échantillons 26

II.2. Dispositifs de mesure

II.2.1. Analyses thermiques différentielles 30

II.2.2. Analyses d'images (stéréologie) .....

II.2.2.1. L'analyseur de dimension des particules 39

II.2.2.2. L'analyseur de texture 41

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION.

III.1. Le coefficient de tendance vitreuse (K_{g1}) 42

III.2. Température de transition vitreuse (T_g) 47

III.3. Influence de la composition sur la microdureté 53

.../...

III.4. La capacité calorifique des composés $CdGeAs_2$ et $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ 56

III.5. La cristallisation 58

III.6. Etude de la cristallisation par analyse d'images (stéréologie)

a) Mise en évidence de l'influence de la montée en température sur la germination 64

b) Mise en évidence de l'influence de la germination sur la cristallisation - Proportionnalité entre le facteur de fréquence C_o et le nombre de germes 68

DEUXIEME PARTIE .....

CHAPITRE I . RAPPELS THEORIQUES.

I.1. Phénomènes de transport électrique dans un milieu biphasique.

I.1.1. Modèle de Landauer 73

I.1.2. Modèle de percolation appliqué aux phénomènes de conduction électrique 75

I.1.2.1. Modèle de percolation par liaisons 77

I.1.2.2. Modèle de percolation par sites 78

I.2. Le phénomène de commutation 79

CHAPITRE II . RESULTATS ET DISCUSSIONS.

II.1. Rappel des résultats électriques des composés $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ 82

II.2. Effets de commutation dans les composés $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ .. 86

II.3. Conductivité électrique à l'ambiant de verres $CdGeAs_2$ contenant des germes cristallins 95

CONCLUSIONS. 100

I N T R O D U C T I O N

En général, les verres ne possédant pas de température de cristallisation sont caractérisés par leur température de transition vitreuse T_g, les autres verres par le coefficient d'aptitude à la vitrification K_{gl} et par l'énergie d'activation de dévitrification apparente E_c. En effet, le coefficient K_{gl} indique le degré de difficulté pour obtenir l'état amorphe [1]. Et, l'énergie E_c indique le degré de stabilité de cet état [2].

Tous ces paramètres dependent du régime de montée en température. Habituellement, on compare les T_g à la même vitesse de chauffage q. Hrüby a établi des critères de K_{gl} pour 10 deg.mn^{-1} [1]. La présente étude montre qu'il est possible de caractériser les semi-conducteurs amorphes $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ obtenus par trempe rapide à l'aide de paramètres indépendants du régime de chauffage q, en particulier par l'énergie d'activation de relaxation U_g à T_g, par la pente λ de $1/K_{gl}$ en fonction du Lnq et par l'énergie d'activation de cristallisation apparente E_c. En ce qui concerne ce dernier paramètre, nous montrons sur le verre $CdGeAs_2$ que la cinétique de cristallisation en régime dynamique est contrôlée par une seule énergie E_c, quelle que soit la vitesse de chauffage. L'énergie E_c constitue de ce fait un paramètre bien défini pour caractériser l'état amorphe. Pour comparer les matériaux ayant des énergies d'activation de cristallisation apparentes identiques, nous utilisons un paramètre supplémentaire, le facteur de fréquence C_o. Selon Thornburg et Johnson [3], C_o dépend du nombre de nucléides présents dans le matériau lors de la cristallisation . C_o reflète donc la capacité de germination du verre.

Les matériaux utilisés dans nos expériences sont des verres tétraèdriques à base de $CdAs_2$. Des éléments tels que Ge, Si, Sb, Tl, ajoutés au verre $CdAs_2$, facilitent la vitrification du composé [4] . Ces corps sont appelés éléments

.../...

vitrifiants. Le matériau le plus étudié de ce type est le $CdGe_x As_2$ avec x variant de 0 à 1,2. Cela s'explique par le fait que ce matériau appartient à la famille des tétraèdriques capable de commuter avec une stabilité suffisante pour une étude en laboratoire, en particulier le composé $CdGeAs_2$ [5] . Pour ces raisons, nous choisirons le $CdGeAs_2$ comme verre de départ de cette étude. A partir de ce composé, nous substituons le germanium par de l'antimoine, nous obtenons ainsi les composés $CdGe_{1-x} Sb_x As_2$.

Nous nous proposons dans le présent travail de dégager des paramètres indépendants du régime de montée en température par l'analyse thermique différentielle pour caractériser les semiconducteurs amorphes. En outre, nous nous proposons d'étudier l'influence des éléments vitrifiants sur ces quantités et sur les propriétés de commutation à l'aide des composés $CdGe_{1-x} Sb_x As_2$ avec x variant entre 0 et 0,5. En conséquence, dans la première partie :

1) Nous examinons la transition vitreuse des composés $CdGe_{1-x} Sb_x As_2$ $(0 \leqslant x \leqslant 0,5)$;
2) Nous effectuons des expériences de microdureté sur ces matériaux à la température ambiante ;
3) Une étude de dévitrification sur une large gamme de vitesse de chauffage sur le composé $CdGeAs_2$ a été faite : modèle de cinétique de cristallisation en régime dynamique dans les solides amorphes (p. 19 - 58 - 59 - 60). Les résultats permettent de montrer que l'énergie d'activation de cristallisation E_c, déduite de la méthode de Kissinger [14] en utilisant des petites vitesses de chauffage, contrôle aussi la cinétique de cristallisation pour des montées en température rapides. L'application de la méthode de Kissinger [14] sur les échantillons $CdGe_{1-x} Sb_x As_2$ permet d'observer l'influence de l'antimoine sur l'énergie E_c.
4) L'analyse des micrographies par la stéréologie donne la possibilité de contrôler la validité du modèle par l'expérience.

La deuxième partie de l'étude est consacrée aux propriétés électriques des composés $CdGe_{1-x} Sb_x As_2$ amorphes $(0 \leqslant x \leqslant 0,5)$

.../...

1) Nous rappelons brièvement les propriétés de transport électronique dans ces matériaux.

2) L'analyse du champ critique de commutation en fonction du gap de mobilité d'une part et en fonction des paramètres thermiques d'autre part, suggère le degré d'influence de l'antimoine sur l'effet "Ovonic".

3) Une étude concernant la conductivité électrique du composé $CdGeAs_2$ en fonction de la fraction de matériau cristallisé est ajoutée à cette partie. Cette expérience fournit un élément d'information concernant le canal de courant dans les dispositifs de commutation à mémoire après le retour à l'état non conducteur.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I. RAPPELS THEORIQUES DES PROPRIETES THERMIQUES DES SOLIDES VITREUX.

I.1. Température de vitrification T_v et processus de relaxation.-

Dans un liquide, les mouvements des atomes ou des molécules dus à l'agitation thermique sont constitués principalement par sauts de ces entités d'une position d'équilibre temporaire vers une autre et par leurs oscillations (rotations, vibrations) sur ces sites. La durée τ pendant laquelle ces entités demeurent à la même place dépend de la substance, de la température et de la pression. Soit [7] :

$$\tau = \chi \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \qquad (1)$$

- k est la constante de Boltzmann, T la température absolue,
- τ est appelé temps de relaxation,
- χ est la période d'oscillation des particules dans leurs puits de potentiel,
- U est l'énergie d'activation du processus de relaxation, elle dépend de la pression et de la température.

Les interactions dans les liquides sont importantes et durant le temps τ, d'autres molécules ne peuvent franchir que des longueurs de l'ordre de la distance interatomique [6]. De ce fait U est aussi l'énergie d'activation d'autodiffusion [7]. Dans le cas de la vitrification, le changement structural s'effectue de plus en plus difficilement au fur et à mesure qu'on abaisse la température pour devenir quasiment nul à la température de vitrification T_v. Ici, on peut noter que certains auteurs font la distinction entre la température de vitrification T_v et la température de transition vitreuse T_g. Et dans ce travail, il est nécessaire de garder cette distinction, car les relations entre les paramètres obtenues par des expériences de chauffage ne sont pas nécessairement valables pour celles obtenues par des expériences de refroidissement.

T_v est la température qui sépare l'état liquide de l'état solide vitreux lorsqu'on refroidit un verre. T_g est la température qui sépare l'état solide vitreux de l'état liquide surfondu lors du chauffage. En fait, dans le cas où la vitesse de refroidissement est égale, en valeur absolue, à la vitesse de chauffage, T_v et T_g se coïncident. Lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure, en valeur absolue à la vitesse de chauffage, T_v est supérieur à T_g (fig.1) (D'autres définitions de T_v et T_g seront données par la suite dans modèle de Hutchinson et Kovacs).

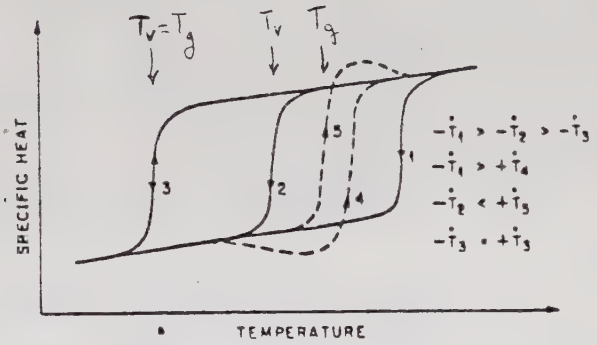


Fig. 1 The effect on the specific heat of various cooling ($-\dot{T}$) and heating ($+\dot{T}$) rates through the glass transition

(d'après B.G. Bagley - Amorph. and liquid semicond., Ed. by Tauc 1974)

A température constante, on peut aussi vitrifier un liquide en faisant croître la pression (Fig. 2b).

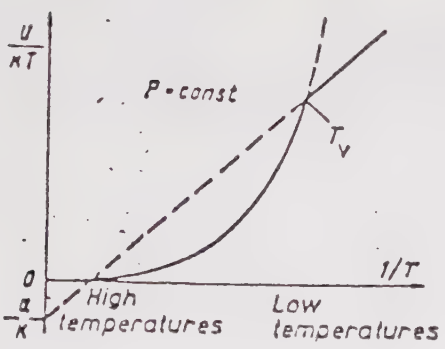


Fig 2a Temperature dependence U/kT at constant pressure in the liquid and the glassy state

(d'après G.M. Bartenev 70)

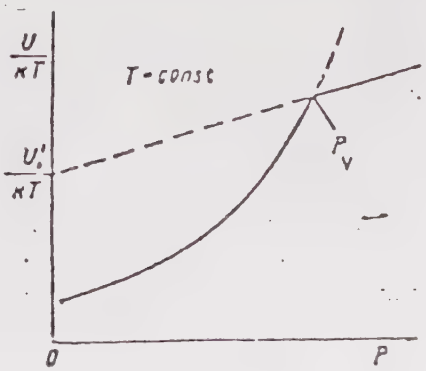


Fig 2b Dependence U/kT on pressure at constant temperature in the liquid and the glassy state.

(d'après G.M. Bartenev 70)

.../...

A des températures plus faibles que la température de vitrification T_v, on observe aussi un processus de relaxation qui tend à réduire l'énergie libre du solide au minimum. Ainsi, à la température T ($T < T_v$), les propriétés physiques d'un verre examiné immédiatement après sa fabrication évolue avec le temps pour atteindre des valeurs plus stables sans cristallisation du matériau (Fig. 3).

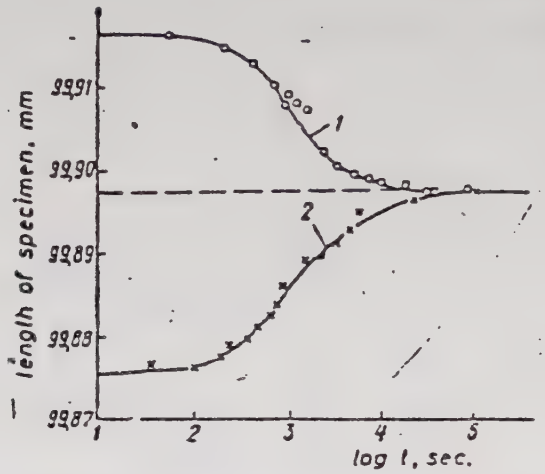


Fig. 3 Change of length of a small silicate glass rod at 532°C during the approach to the equilibrium
1 – 'from above' after rapid lowering of temperature from 542 to 532°C; 2 – 'from below' after rapid heating from 522 to 532°C

(d'après Bartenev G.M. 70)

L'expérience décrite ci-après (Fig. 4)[8] permet de mieux comprendre ce processus de relaxation.

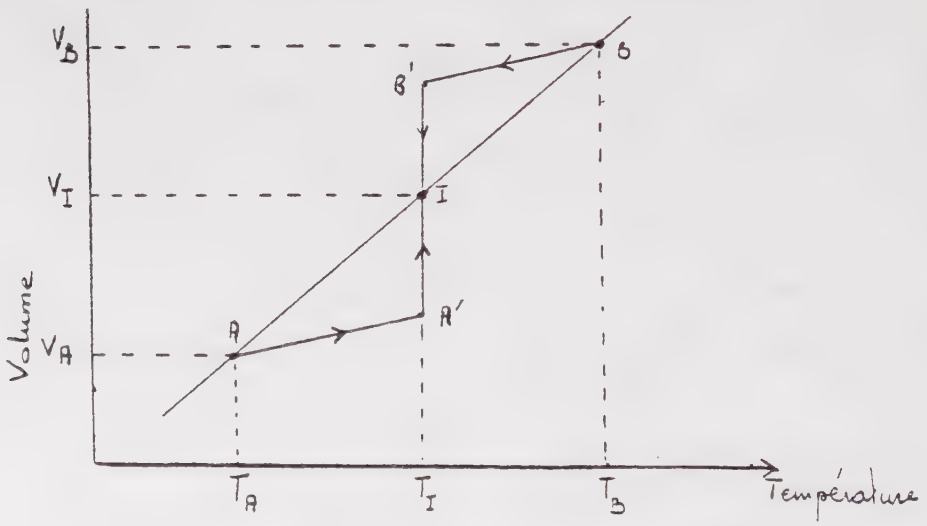


fig 4. (adapté de la fig. 2 J.D. Mackenzie – Modern aspects of the vitreous state 1964 p105 – Vol 3)

On considère deux échantillons A et B identiques lorsqu'ils sont dans le même état thermodynamique. Soit les températures T_A , T_I , T_B inférieures à T_v. Le premier échantillon placé à l'état d'équilibre B (température T_B , volume V_B) est ramené à la température T_I (chemin BB') par trempe rapide. De cet état, il atteindra sans intervention extérieure le volume d'équilibre V_I (chemin B'I). De même, le deuxième échantillon placé au point d'équilibre A est chauffé rapidement jusqu'en A', atteindra également sans intervention extérieure le volume V_I suivant A'I. Dans ce processus de relaxation le temps τ est la durée que met un système écarté de son état de repos pour revenir à l'équilibre. La relation (1) reste valable dans ce cas [6] .

I.2. La transformation vitreuse T_g.

Plusieurs auteurs considèrent que T_g est le passage de l'état vitreux à l'état liquide [9] (Fig. 5).

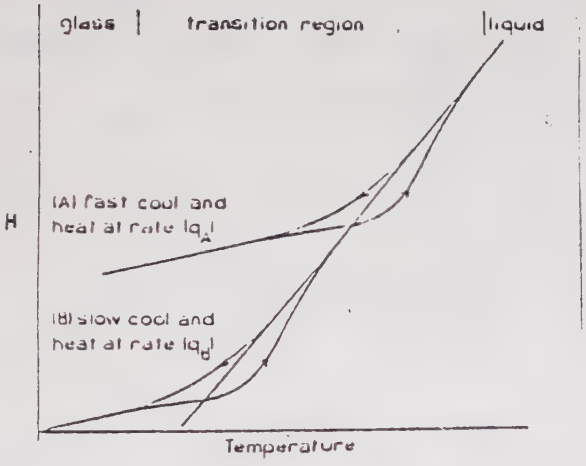


fig 5 Enthalpie en fonction de la température au cours d'un refroidissement et au cours d'un chauffage. (d'après C.T. Moynihan et al. 1974).

En réalité, lorsqu'on élève la température du verre à des valeurs immédiatement supérieures à T_g, l'échantillon reste encore rigide, cependant plusieurs de ces propriétés présentent des caractéristiques liquides [10] . Cet état est appelé

.../...

usuellement liquide surfondu. En ce qui concerne la température de vitrification, la matière est liquide au-dessus de T_v.

I.2.1. Influence du régime de montée en température sur la transition vitreuse.

Expérimentalement, la transition vitreuse est caractérisée par le changement rapide de plusieurs propriétés du solide au voisinage de cette température : enthalpie H (Fig. 5), capacité calorifique à pression constante C_p (Fig. 1), volume spécifique, etc ... La position de cette transformation en température dépend de la vitesse de chauffage q. Ce phénomène est dû au processus de relaxation . Les modèles présentés dans l'ordre du plus simple au plus complexe permettent de montrer les divers aspects de cette relaxation dont dépend la transition vitreuse T_g.

I.2.1.1 - Modèle de Bartenev [7] .

Dans ce modèle, la relaxation du verre en fonction de la température est traduite par son temps caractéristique τ . Bartenev propose d'une manière empirique que la durée de relaxation τ à la température de transition vitreuse T_g dépend de la vitesse de chauffage de la manière suivante :

$$\tau(T_g) = \frac{A}{q} \qquad (2)$$

A est une constante de proportionnalité
q est la vitesse de chauffage.

Par ailleurs selon Moynihan et al [9], la montée de la température peut être remplacée par une série d'isothermes de durée Δt, séparées les unes des autres par un écart ΔT (Fig. 6), tel que :

$$\Delta t = \frac{\Delta T}{q} \qquad (3)$$

.../...

Δt peut aussi être considéré comme la durée de la mesure (ou durée d'observation).

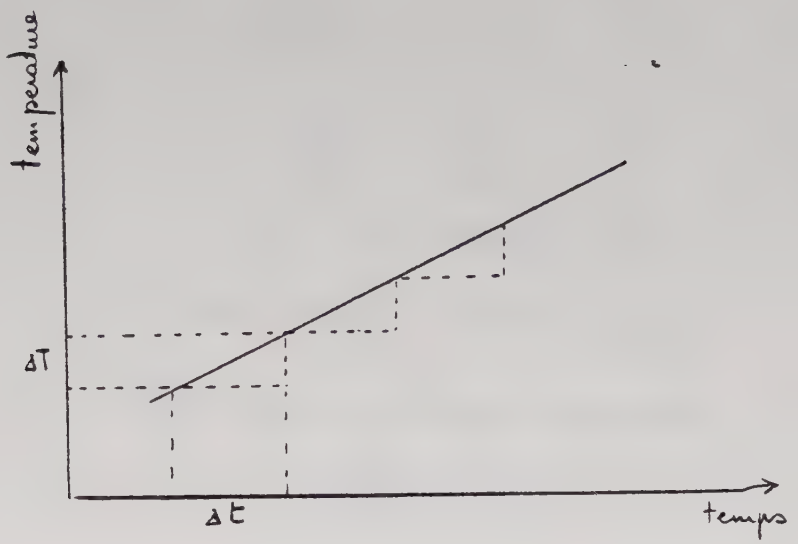


figure 6 : programmation de la montée en température.

Or, dans un verre, la durée de relaxation τ des atomes est très grande. Et, le temps d'observation Δt qui est de l'ordre de la minute est inférieur à τ . Dans un liquide, les molécules changent constamment de place, par conséquent leur durée de relaxation τ est très faible devant Δt. L'égalité entre Δt et τ s'effectue à la transition vitreuse T_g.

verre	$\Delta t \ll \tau(T)_{T<T_g}$
transition vitreuse	$\Delta t \sim \tau(T_g)$
liquide	$\Delta t \gg \tau(T)_{T>T_g}$

D'après la relation (3), il est évident que pour ΔT fixe, la variation de q entraîne une variation de Δt. Et l'on conçoit que la réalisation de la relation $\Delta t \sim \tau$ ne peut

.../...

s'effectuer que par un déplacement de la température de transition. Soit :

$$\tau(T_g) \sim \Delta t$$

d'où

$$\tau(T_g) \sim \frac{\Delta T}{q}$$

avec ΔT constant.

Cette relation rejoint l'équation (2).

En remplaçant $\tau(T_g)$ par l'équation (1), on obtient :

$$q \chi \exp\left(\frac{U_g}{kT_g}\right) = A$$

avec $U_g = U(T_g)$

d'où :

$$\text{Ln } q + \text{Ln } \chi + \frac{U_g}{kT_g} = \text{Ln } A$$

soit

$$\frac{1}{T_g} = - \frac{k}{U_g} \text{Ln } q + \frac{1}{T_{go}} \qquad (4)$$

avec

$$\frac{1}{T_{go}} = \frac{k}{U_g} \text{Ln} \left(\frac{A}{\chi}\right)$$

La relation (4) décrit correctement les expériences (p. 49), cependant elle ne tient pas compte de la distinction entre la température de transition vitreuse T_g lors du chauffage et la température de vitrification T_v lors du refroidissement. En effet, quel que soit le mode opératoire, à T_v et T_g, on a nécessairement :

$$\tau \sim \Delta t$$

Le modèle de Hutchinson et Kovacs propose des hypothèses plus subtiles permettant de différencier ces deux températures.

.../...

I.2.1.2 - Modèle de J.H. Hutchinson et A.J. Kovacs [11]

Ces auteurs suggèrent que la relaxation du solide n'est autre que la redisposition des atomes dans une configuration plus stable que celle de l'état initial. Ainsi pour caractériser ce mécanisme, Hutchinson et Kovacs associent, au degré de mise en ordre des molécules, une variable Z au même titre que la pression P et la température T. Et toute fonction thermodynamique δ doit vérifier la relation suivante :

$$d\delta = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T}\right)_{P,Z} dT + \left(\frac{\partial \delta}{\partial P}\right)_{T,Z} dP + \left(\frac{\partial \delta}{\partial Z}\right)_{T,P} dZ \qquad (5)$$

Dans le cas où l'on observe le phénomène de relaxation à l'aide des variations de volume du verre, on peut définir la fonction δ par le volume spécifique relatif, soit :

$$\delta = \frac{V - V_\infty}{V_\infty} \qquad (6)$$

V_∞ étant le volume de l'échantillon en équilibre thermodynamique à la température T.

V étant le volume hors d'équilibre thermodynamique à la température T. [fig. 4]

A la température T, quel que soit la pression exercée sur le milieu, le volume ne peut pas varier lorsque les atomes restent à la même position, c'est à dire lorsque Z est constant, d'où :

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial P}\right)_{T,Z} = 0$$

Et la relation (5) se réduit à l'expression :

$$d\delta = \left(\frac{\partial \delta}{\partial T}\right)_{P,Z} dT + \left(\frac{\partial \delta}{\partial Z}\right)_{P,T} dZ \qquad (7)$$

.../...

Les auteurs suggèrent que, durant l'isotherme, le solide se relaxe suivant une loi du type :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial Z}\right)_{P,T} \frac{dZ}{dt} = -\frac{\rho}{\tau} \qquad (8)$$

τ étant la durée de relaxation, il a pour expression : t étant le temps

$$\tau = A \exp(-\theta T) \exp\left[-h(T)\right] \qquad (9)$$

$h(T)$ est une fonction de la température, elle tend vers l'unité lorsque T tend vers T_g.

A est une constante.

θ est voisin de l'expression :

$$\theta \sim \frac{U_g}{k\, T_g^{\,2}} \qquad (10)$$

U_g étant l'énergie d'activation de relaxation au voisinage de T_g. Par ailleurs, en dérivant la relation (6), on obtient :

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{P,Z} = \frac{1}{V_\infty}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,Z} - \frac{1}{V_\infty}\left(\frac{\partial V_\infty}{\partial T}\right)_{P,Z} - \frac{\rho}{V_\infty^2}\left(\frac{\partial V_\infty}{\partial T}\right)_{P,Z} \qquad (11)$$

Comme d'une part le coefficient de dilatation du verre à l'état solide α_g et le coefficient de dilatation à l'état liquide α_l sont définis par :

$$\alpha_g = \frac{1}{V_\infty}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,Z}$$

$$\alpha_l = \frac{1}{V_\infty}\left(\frac{\partial V_\infty}{\partial T}\right)_{P,Z}$$

.../...

et comme d'autre part, au voisinage de la transition vitreuse $\delta\alpha_l$ est très inférieur à α_g et α_l, alors lorsque T tend vers T_g, l'équation (11) devient :

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial T}\right)_{P,Z} = \alpha_g - \alpha_l \qquad (12)$$

L'équation différentielle de la variation du volume spécifique relatif en fonction de la température dans le voisinage de T_g s'obtient en combinant les relations (7), (8), (12), soit :

$$-\frac{d\delta}{dT} = \Delta\alpha + \frac{\delta}{q\tau} \qquad (13)$$

avec $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$

et $q = \frac{dT}{dt}$

Pour résoudre l'équation (13), on distingue deux cas :

a) Cas de la trempe : Température de vitrification (T_v)

Dans ce type d'expérience, q est négatif. Soit T_o, la température à partir de laquelle on effectue la trempe, la programmation du refroidissement s'écrit :

$$T = qt + T_o$$

En tenant compte des conditions au limite, l'intégration de l'équation (13) aboutit à l'expression suivante :

$$\delta = \frac{\Delta\alpha}{\theta}\left\{Ei(0) - Ei(-u)\right\} \exp(u) \qquad (14)$$

avec $u = \dfrac{\exp\left[\theta(T - T_o)\right]}{|q|\,\tau_o\,\theta}$

$$Ei(-u) = -\int_u^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y}\, dy$$

avec $\tau_o = A \exp(-\theta T_o)$

.../...

Lorsque le domaine des températures de vitrification se situe à des températures peu élevées, on peut approcher l'équation (14) par :

$$\dot{\gamma} \simeq - \frac{\Delta x}{e} \left[\theta T - \mathrm{Ln} \left(|q| \tau_0 \theta \right) + \mathrm{Ln}\, \zeta \right]$$

où $\mathrm{Ln}\, \gamma$ est la constante d'Euler (= 0.5772).

Selon ces auteurs, la température de vitrification T_v est la limite inférieure où $\dot{\gamma}(T)$ est égal à zéro (Fig. 7).

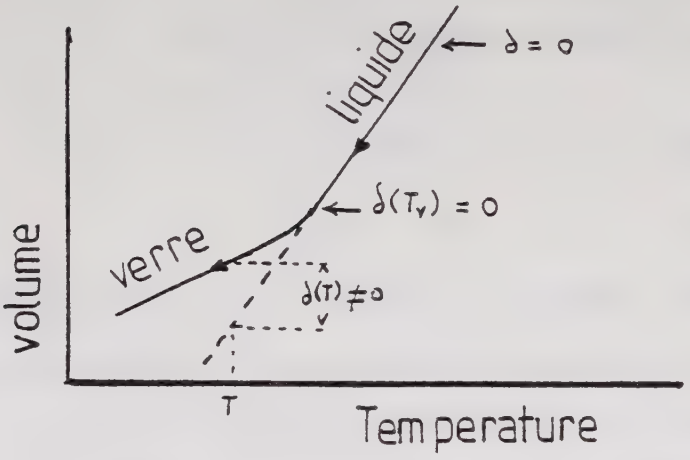


fig (7) volume d'un verre au cours de son refroidissement

Cette hypothèse implique :

$$0 = \theta T_v - \mathrm{Ln} \left(|q| \tau_0 \theta \right) + \mathrm{Ln}\, \gamma$$

Soit :

$$\frac{d\, T_v}{d\, (\mathrm{Ln}\, |q|)} = \frac{1}{\theta} \sim \frac{k\, T_v^{\,2}}{U_g} \qquad (15)$$

.../...

b) Cas du chauffage : température de transition vitreuse (T_g)

q est algèbriquement positif, et l'intégration de l'équation (13) donne :

$$\delta = \frac{\Delta\alpha}{\theta}\left[\tilde{E}i\,(W_o) - \tilde{E}i\,(W)\right]\exp(-W) + \delta_o \exp(W_o - W)$$

avec $W = \dfrac{\exp\left[\theta(T - T_o)\right]}{q\,\theta\,\tau_o}$, $\tau_o = A\exp(-\theta T_o)$

et $\tilde{E}i(W) = \displaystyle\int_{-\infty}^{W} \frac{\exp(y)}{y}\,dy$

τ_o , δ_o , T_o , W_o sont les valeurs à l'état initial.

La transition vitreuse est la température critique où dérivée seconde de δ par rapport à T est nulle, soit :

$$\left(\frac{d^2\delta}{dT^2}\right)_{T=T_g} = 0$$

Ce qui implique :

$$\frac{\exp W_g}{1 - W_g} = \tilde{E}i(W_o) - \tilde{E}_i(W_g) + \frac{\theta\,\delta_o}{\Delta\alpha}\exp(W_o) \qquad (16)$$

avec $W_g = \dfrac{\exp\theta(T_g - T_o)}{q\,\tau_o\,\theta}$

Ainsi, T_g est fonction non seulement de la vitesse de chauffage q mais aussi des conditions à l'instant initial (δ_o , T_o). On distingue 3 types de situations :

- <u>Expériences de cyclage où les trempes sont effectuées de telle sorte que les valeurs du volume spécifique relatif des échantillons restent les mêmes au début de chaque montée en température (δ_o = constante)</u>

Dans ce type de situation, la dérivation de l'équation (16) par rapport à Ln q permet d'obtenir :

$$\left(\frac{\partial T_g}{\partial \mathrm{Ln}\ q}\right)_{\delta_o} = \frac{1}{\theta}\left[1 - (1 - W_g)^2\left(1 + \frac{\delta_o}{\tau_o\,q\,\Delta\alpha}\right)\exp(W_o - W_g)\right]$$

.../...

- Expériences de cyclage où les chauffages se déroulent toujours à partir de la même température T_o et avec la même vitesse (T_o constante et q constante)

Dans ces conditions c'est le volume spécifique relatif δ_o au début de chaque chauffage qui détermine la position en température de la transition vitreuse, d'où :

$$\left(\frac{\partial T_g}{\partial \delta_o}\right)_{qT_o} = \frac{(1 - W_g)^2}{\Delta \alpha} \exp (W_o - W_g)$$

- Influence de la vitesse de chauffage sur T_g dans les expériences de cyclage quelconque.

Dans le cas général, la vitesse de chauffage agit soit directement sur T_g, soit par l'intermédiaire du volume spécifique initial, c'est à dire :

$$\frac{d T_g}{d \text{ Ln } q} = \left(\frac{\partial T_g}{\partial \delta_o}\right)_{qT_o} \frac{d \delta_o}{d \text{ Ln } q} + \left(\frac{\partial T_g}{\partial \text{ Ln } q}\right)_{\delta_o}$$

Ainsi, dans le cas général $d\,T_g/d \text{ Ln } q$ est une combinaison linéaire des deux cas précédents, soit :

$$\frac{d T_g}{d \text{ Ln } q} = \frac{1}{\theta} \left\{ 1 - (1 - W_g)^2 \frac{\delta_o}{\zeta_o q \Delta x} \exp (W_o - W_g) \right\}$$

Cependant, quelle que soit la condition initiale, les termes correctifs sont faibles devant 1, et on trouve pour le chauffage une loi de T_g semblable à celle de T_v pour la trempe, à savoir :

$$\frac{\partial T_g}{\partial \text{ Ln } q} \simeq \frac{1}{\theta} = \frac{k T_g^2}{U_g}$$

.../...

Les deux théories rappelées ci-dessus aboutissent au même résultat. Cependant, il est nécessaire de les présenter toutes les deux si l'on veut comprendre les phénomènes intervenant au cours de la transformation vitreuse :

a) le premier modèle suggère que c'est l'influence de la vitesse de montée en température q sur la durée de relaxation τ qui entraîne la variation de T_g.

b) le deuxième modèle propose que la température de transition vitreuse dépend non seulement de la vitesse de chauffage mais aussi du volume spécifique de l'échantillon au début de l'expérience . Il propose aussi que les phénomènes qui se passent à la transition vitreuse T_g sont différents de ceux qui se passent à la vitrification T_v.

I.3. La cristallisation.

La cristallisation d'un matériau amorphe s'effectue suivant le processus de germination et de croissance. Lorsqu'un verre est porté en température, sa viscosité diminue au fur et à mesure que T augmente [12] . Quand la viscosité devient suffisamment faible, les germes apparaissent. Le taux de nucléation est maximal au voisinage de la transition vitreuse et diminue à des températures plus élevées [13] . Si l'existence des germes est une condition nécessaire à la cristallisation, cependant elle n'en est pas une condition suffisante [13] .

.../...

Expérimentalement, on constate que la position en température de la cristallisation varie avec le régime de chauffage. Ce résultat permet d'étudier la cinétique de cristallisation selon la méthode proposée par Kissinger.

I.3.1. Méthode de Kissinger.

Dans ce modèle, la vitesse de cristallisation est décrite par l'équation [14] :

$$\frac{dx}{dt} = C\ (1 - x) \qquad (18)$$

avec $$C = C_o \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)$$

k étant la constante de Boltzmann
x étant la fraction du matériau cristallisé au temps t.
E_c l'énergie d'activation de cristallisation.
Le facteur de fréquence C_o est une constante.

L'auteur suppose que la vitesse de transformation $\frac{dx}{dt}$ est maximale lorsque le signal de l'analyse thermique différentielle est maximal, il en déduit :

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

T_c étant la température correspondant au sommet du pic de cristallisation.

D'où :

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{q}{T_c^2}\right) = -\frac{E_c}{kT_c} + \mathrm{Ln}\left(\frac{k\ C_o}{E_c}\right) \qquad (19)$$

q étant la vitesse de chauffage.

Expérimentalement, cette expression décrit convenablement la variation de $\mathrm{Ln}\left(\frac{q}{T_c^2}\right)$ en fonction de $^1/T_c$ pour les faibles valeurs de q.

.../...

Lorsque les régimes de chauffage sont importants, $Ln\ (q/T_c^2)$ en fonction de $1/T_c$ ne suit plus la relation (19). Ce résultat est dû au fait que l'équation (18) de la vitesse de cristallisation est établie à partir d'un régime stationnaire isotherme [14]. Compte tenu de ces observations, nous proposons ci-dessous un modèle de cinétique de cristallisation permettant la description de la courbure de $Ln\ (^q/T_c^2)$ en fonction de $^1/T_c$ et d'atteindre une seule énergie d'activation apparente de cristallisation même à très forte vitesse de chauffage.

I.3.2. Modèle de cinétique de cristallisation en régime dynamique dans les solides amorphes [15].

Nous supposons que la germination a une grande influence sur la cristallisation. Il est donc nécessaire de traiter le mécanisme de la cristallisation à partir de son stade de nucléation.

La germination se produit de préférence sur les centres d'imperfection du solide. Ces défauts sont distribués au hasard dans le matériau ; par conséquent, en première approximation, on peut considérer que la germination dans un solide homogène et isotrope est une germination aléatoire. Dans ce modèle nous formulons les hypothèses suivantes pour le processus de germination :

a) le solide est supposé homogène et isotrope,

b) la germination s'effectue :

soit en une seule étape et l'énergie d'activation apparente de nucléation E_n est l'énergie d'activation vraie,

soit en une succession de plusieurs étapes dont l'une, la j-ème est très lente, toutes les autres étant suffisamment rapides pour être considérées comme équilibrées. Dans ce cas, on se ramène au processus précédent en posant que l'énergie d'activation apparente de nucléation E_n est égale à [17] [16] :

$$E_n = E_{nj} + \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_{ni}$$

.../...

où E_{nj} est l'énergie d'activation vraie de la j-ème étape et ΔH_{ni} la variation d'enthalpie de toutes les étapes i précédant l'étape j.

c) les N_o sites de germination potentielle ont tous la même probabilité de devenir des germes en état de croître.

Dans ces conditions, lorsque l'échantillon est en isotherme à la température T, il se crée au sein du solide, au cours du temps t, un nombre de germes donné par l'expression [18] :

$$\mathcal{N}(T,t) = N_o \left[1 - \exp \left\{ - K_o(T)\, t \right\} \right]$$

$$\text{avec} \quad K_o(T) = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \qquad (20)$$

t étant la durée de l'isotherme

ΔS_n l'entropie d'activation de nucléation

h la constante de Planck.

k la constante de Boltzmann.

En régime dynamique, on peut considérer la montée en température comme une succession d'isothermes de durée dt (Fig. 8).

Et le nombre de nucléides d N_ϑ obtenu lorsque l'échantillon est en isotherme à la température ϑ pendant dt sera :

$$\begin{aligned} d\,N_\vartheta &= \mathcal{N}(\vartheta, dt) \\ &= N_o \left[1 - \exp \left\{ - K_o(\vartheta) dt \right\} \right] \\ &\simeq N_o\, K_o(\vartheta)\, dt \end{aligned}$$

.../...

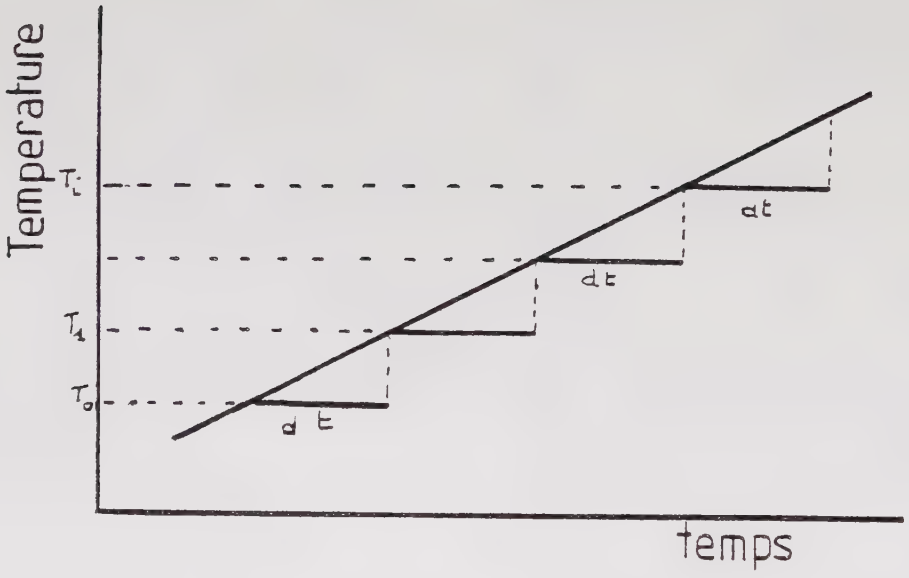


figure 8 : programmation de la température

Le nombre total de germes obtenus en régime dynamique entre la température ambiante et la température T est alors égal à :

$$N(T) = \sum_{\theta=T_a}^{\theta=T} d\,N_\theta$$

$$N(T) = \sum_{\theta=T_a}^{\theta=T} N_o\, K_o(\theta)\, dt$$

Comme la température est une fonction continue, la somme discrète devient une intégrale, d'où

$$N(T) = \int_{T_a}^{T} N_o\, K_o(\vartheta)\, dt \qquad (21)$$

avec $\theta = qt + T_a$, q étant la vitesse de chauffage et t le temps.

Comme $$dt = \frac{d\theta}{q}$$

la relation (21) devient :

$$N(T) = \frac{N_o}{q} \int_{T_a}^{T} K_o(\vartheta)\, d\vartheta$$

En remplaçant $K_o(\vartheta)$ par la relation (20), on obtient :

$$N(T) = \frac{N_o k}{qk} \exp\left(\frac{S_n}{k}\right) \int_{T_a}^{T} \theta \exp\left(-\frac{E_n}{k\theta}\right) d\theta \qquad (22)$$

En ce qui concerne la cristallisation, nous faisons les hypothèses suivantes :

a) cette transformation ne peut se produire qu'au voisinage des germes et pas ailleurs,

b) elle s'effectue d'une manière isotrope autour d'un germe :

.../...

- soit suivant un processus unique thermiquement activé, alors l'énergie E_c est l'énergie d'activation vraie du processus de cristallisation,
- soit suivant un processus composé de plusieurs étapes successives dont l'une est très lente, toutes les autres étant suffisamment rapides pour être considérées comme équilibrées. Dans ce cas on se ramène au mécanisme précédent en considérant que l'énergie E_c est une énergie d'activation apparente ayant pour expression :

$$E_c = E_{c_j} + \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_{c_i}$$

où E_{c_j} est l'énergie d'activation vraie de la j-ème étape supposée être la plus lente et ΔH_{c_i} est la variation d'enthalpie de toutes les étapes i précédant l'étape j.

Soit N(T) le nombre de germes existant dans l'échantillon à la température T au cours d'un chauffage dynamique. Partageons le volume du solide en N(T) parties égales. Dans chacun de ces petits domaines, la vitesse de cristallisation $\frac{dy}{dt}$ est donnée par la théorie classique de transformation homogène, soit :

$$\frac{dy}{dT} = \nu_c \; p \; g(y) \; \exp\left(-\frac{E_c}{KT}\right)$$

avec $p = \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right)$

y est la quantité de matériau transformé dans le petit domaine,

ν_c la fréquence avec laquelle les particules tentent de subir la transformation,

p la probabilité pour que les conditions énergétiques satisfassent les configurations géométriques adéquates,

ΔS_c l'entropie d'activation de cristallisation,

$g(y) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)$ étant la quantité de matériau qui a une énergie suffisante pour surmonter la barrière de potentiel E_c de cristallisation.

.../...

En supposant que $\frac{dy}{dt}$ soit approximativement le même pour tous les petits domaines, la vitesse de cristallisation de l'échantillon sera :

$$\frac{dx}{dt} = N(T) \frac{dy}{dt}$$

x étant la quantité de matériau cristallisé par unité de volume, soit :

$$\frac{dx}{dt} = N(T) \nu_c \, g(y) \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)$$

Mathématiquement, on peut toujours trouver une fonction f telle que $f(x) = g(y)$, alors $\frac{dx}{dt}$ s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = N(T) C_c \, f(x) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \qquad (23)$$

avec $$C_c = \nu_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) \qquad (24)$$

Selon J. Borchardt et F. Daniels [19] ,

$$\frac{dx}{dT} = \frac{C_p}{\Delta H} \frac{d}{dt}(\Delta T) + \eta \Delta T$$

ΔT étant le signal de l'analyse thermique différentielle (ATD),

ΔH la variation d'enthalpie de la transformation,

C_p la capacité calorifique du matériau,

η le coefficient caractéristique de l'appareillage.

Lorsque C_p est notablement inférieur à ΔH, on a :

$$\frac{dx}{dt} \sim \eta \Delta T$$

Au sommet du pic de cristallisation ($T = T_c$), ΔT atteint son maximum, et on a :

$$\left(\frac{d \Delta T}{dT}\right)_{T=T_c} = 0$$

.../...

Ceci implique

$$\left[\frac{d}{dT}\left(\frac{dx}{dt}\right)\right]_{T=T_c} = 0$$

En tenant compte de l'expression (22), la dérivation de la solution (23) donne :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dx}{dt}\right) = N(T)\, C_c\, f(x)\left[\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)\right] x$$

$$\left[\frac{T \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\int_{T_a}^{T} \theta \exp\left(-\frac{E_n}{k\theta}\right) d\theta} + \frac{N(T)}{q} C_c\, f'(x) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + \frac{E_c}{kT^2}\right.$$

avec $f'(x) = \dfrac{df(x)}{dx}$

d'où :

$$\frac{T_c \exp\left(-\frac{E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \theta \exp\left(-\frac{E_n}{k\theta}\right) d\theta} + \frac{N(T_c)}{q} C_c\, f'(x) \exp\left(-\frac{E_c}{kT_c}\right) + \frac{E_c}{k\, T_c^{\,2}} = 0$$

On obtient finalement :

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{q}{T_c^{\,2}}\right) = -\frac{E_c}{k\, T_c} + \mathrm{Ln}\left[1 + \frac{q\, T_c \exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{N(T_c) C_c\, f'(x_c) \int_{T_a}^{T_c} \theta \exp\left(-\frac{E_n}{k\theta}\right) d\theta}\right] +$$

$$\mathrm{Ln}\left[\frac{k}{E_c} N(T_c)\, C_c \left|-f'(x)\right|\right]$$

Hypothèses d'approximation :

a) Il est raisonnable de supposer que quel que soit le régime de chauffage, le sommet du pic de cristallisation

.../...

correspond à peu près à la même quantité de matériau transformé, c'est à dire x_c est pratiquement indépendant de q et donc $f'(x_c)$ est une constante.

b) Puisque le nombre de germes est très grand et comme les vitesses de chauffage employées actuellement en ATD ne dépassent guère 100 deg mn^{-1}, en première approximation, on peut considérer que $N(T_c)$ est constant.

c) Dans le cas où $\exp\left(\frac{E_c - E_n}{k\,T_c}\right)$ et $\int_{T_a}^{T_c} \vartheta \exp\left(-\frac{E_n}{k\vartheta}\right) d\vartheta$ varient lentement avec T_c , on pose :

$$A = \frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \vartheta \exp\left(-\frac{E_n}{k\vartheta}\right) d\vartheta}$$

et $$\beta = \frac{A}{N(T_c)\; C_c \;\; f'(x_c)}$$

et on admet que A et β sont des constantes.

En général, $N(T_c)$ est grand, le produit $\beta q T_c$ est donc faible devant 1. Ce qui permet d'approcher $\mathrm{Ln}\left(\frac{q}{T_c^2}\right)$ par l'expression :

$$\mathrm{Ln}\ \frac{q}{T_c^2} = -\frac{\alpha}{T_c} + \beta q T_c + \mathrm{Ln}\,\gamma \qquad (25)$$

où $k\alpha = E_c$

$\alpha\gamma = N_M\, C_c \left|- f'(x_c)\right|$ avec $N_M = N(T_c)$

$\alpha|\beta|\gamma = A$

.../...

CHAPITRE II. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

II.1. Préparation des échantillons.-

Le composé $CdAs_2$ s'obtient plus facilement à l'état cristallin qu'à l'état amorphe [20]. Sa structure cristalline est formée de tétraèdres comportant un atome Cd et 4 atomes As. Le réseau global est constitué de 3 systèmes indépendants d'anneaux $(Cd - As)_6$ qui agissent entre eux par des liaisons As-As [21].

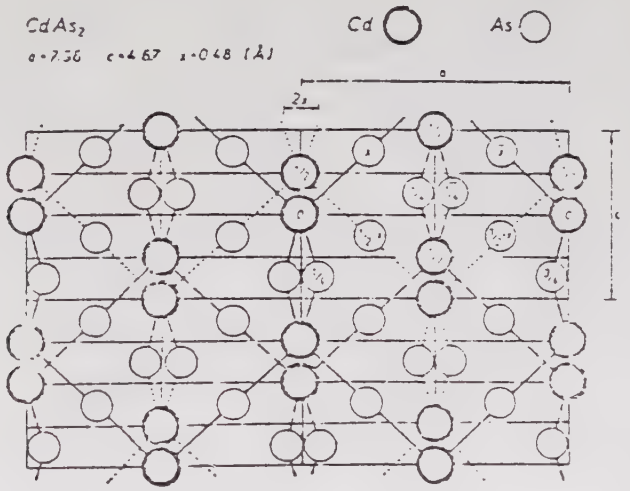


Fig 9 – Projection of the $CdAs_2$ structure into the xz plane. Three systems of $CdAs_4$ tetrahedrons are shown (——, - - -, ...). In every system $(CdAs)_6$ rings can be found (see later). These three systems interact with each other by means of an (As–As) spiral, see e.g. arsenic atoms designed as $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - x$, $\bar{1}$, x, ...

(d'après Cervinka et al - 1970)

Dans le cas du verre $CdGe_xAs_2$, Cervinka et al suggèrent qu'il est probable que la présence du Ge détruit les liaisons As-As, favorisant ainsi la formation de l'état vitreux [22] [21].

.../...

En partant du composé $CdGeAs_2$, nous essayons de préparer et d'étudier une variété de verres de composition $CdGe_{1-x}\ Sb_x\ As_2$ en substituant progressivement l'antimoine au germanium. Nous avons élaboré une série de composés avec x variant de 0 à 0,5.

Les éléments de haute pureté (99,999 %) sont réduits en grains, puis pesés dans des proportions donnant la composition désirée. Le tout, 4 g, est mis dans une ampoule de quartz de 4 mm de diamètre et de 8 à 10 cm de long. Après remplissage l'ampoule est scellée sous vide primaire. Elle est ensuite fixée à l'extrêmité d'une tige en inox dont l'autre bout est relié à un moteur électrique. A l'aide de cette tige, nous plaçons l'ampoule à l'intérieur d'un four ; un thermocouple Chromel-Alumel placé au voisinage de l'échantillon permet de contrôler sa température (Fig.10). Nous portons l'ampoule de quartz jusqu'à 850°C environ. Le moteur fait tourner alors l'ampoule maintenue à cette température pendant 6 heures pour homogénéiser le liquide. Après cette agitation, nous lâchons la tige portant l'ampoule dans un bain d'eau froide.

Tous les échantillons sont contrôlés par l'analyse de diffraction rayons X qui révèle des halos flous caractéristiques de l'état amorphe.

A partir de ces échantillons, nous prélevons 60 mg de matériau, nous les introduisons dans des petites ampoules de quartz scellées sous vide, en maintenant la partie contenant l'échantillon dans de la glace refroidie à la température de l'azote liquide afin d'éviter la recristallisation du produit amorphe (Fig. 11). Nous obtenons ainsi de petits échantillons compacts destinés à l'analyse thermique différentielle. Pour les mesures de capacité calorifique, les échantillons sont enfermés dans des creusets en aluminium. La sensibilité du microcalorimètre TA2000 permet d'utiliser des masses de l'ordre de 20 à 30 mg.

.../...

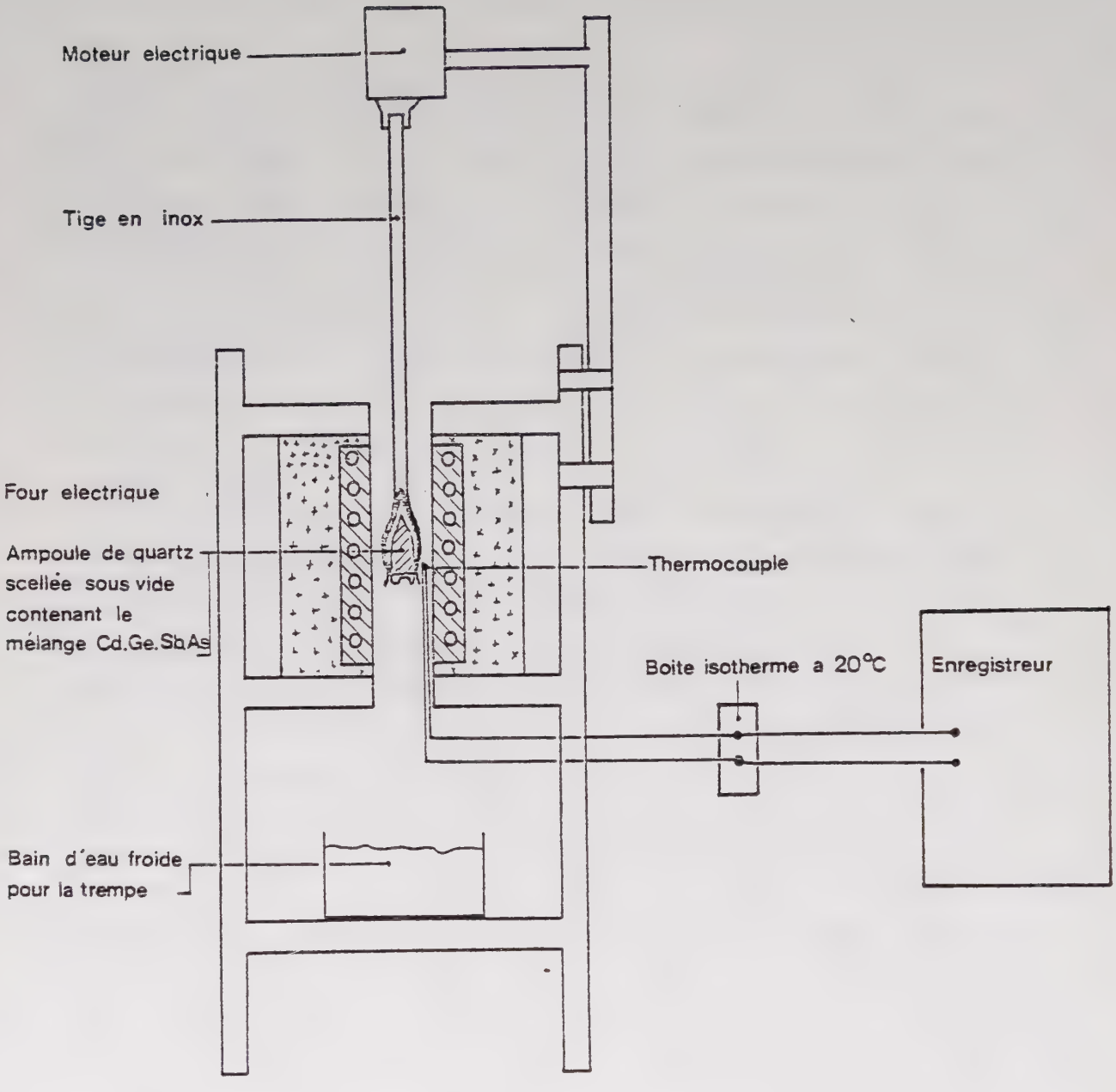


Fig.10_ Dispositif de trempe pour la préparation des verres semi conducteurs

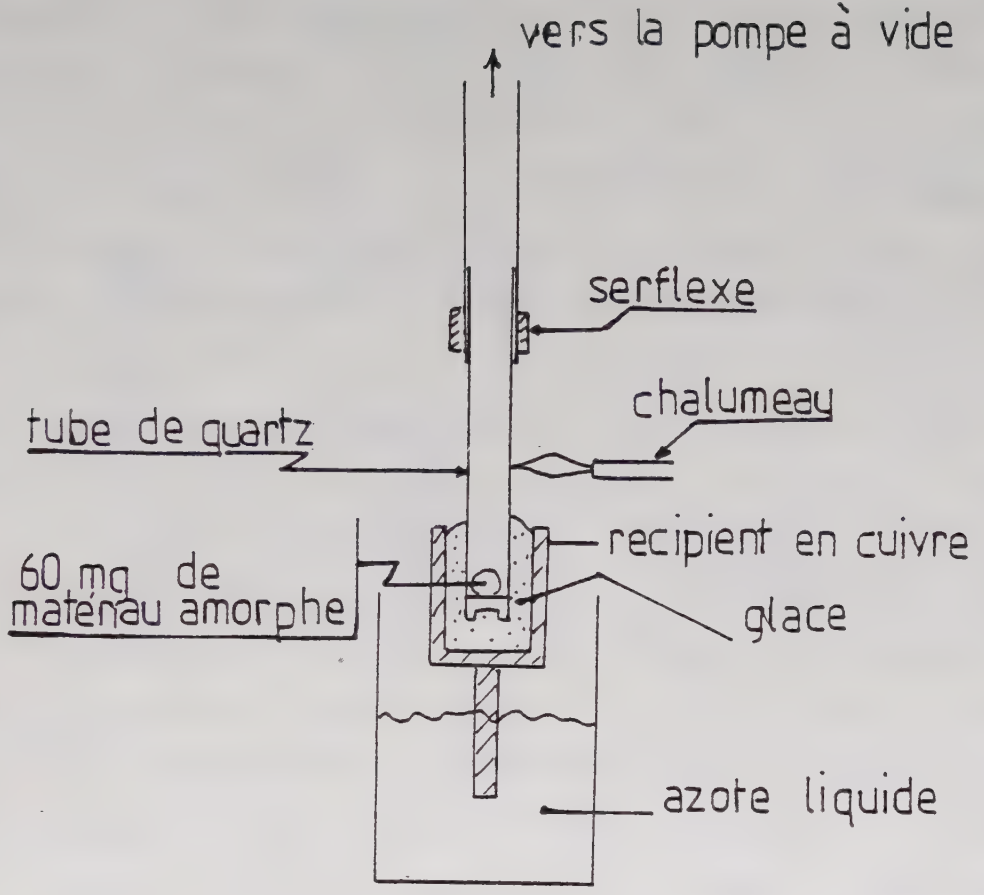


Fig 11 Dispositif pour sceller les ampoules de quartz destinées à l'analyse thermique différentielle

La mise en évidence de l'influence de la vitesse de chauffage sur le nombre de germes sera effectuée par l'analyse d'images (stéréologie). Elle nécessite un traitement thermique isotherme pour grossir les grains sans trop en augmenter le nombre. Ceci exige que les traitements thermiques soient effectués quelques degrés avant le pic de cristallisation : 410°C (le pic correspondant à 3 deg mn^{-1} débute à 425° C).Comme les cristallisations en isotherme à ces

.../...

températures sont rapides, les programmations en température et en durée doivent être suffisamment précises. Le schéma du dispositif de recuit est donné dans la figure 12. Ce montage comporte un long tube de quartz fixe de diamètre 5 cm traversant un four Adamel mobile sur rail dont le chauffage est programmé. L'échantillon placé à l'intérieur du tube de quartz est de petite dimension (1 cm de long, 4 mm de diamètre) afin que les inhomogénéités en température dans le matériau soient négligeables. Le recuit est effectué en atmosphère argon. Un thermocouple de contrôle est disposé près de l'échantillon. La tension de ce thermocouple est mesurée par un enregistreur dont le balayage en fonction du temps est précis au dixième de minute. Pour atteindre l'isotherme d'une manière nette, on retire légèrement le four, une dizaine de degrés avant que la température de l'échantillon atteigne la valeur désirée, pour le remettre lentement à sa place initiale. Une fois que la durée de recuit atteint la valeur voulue, on enlève rapidement le four et refroidit brutalement le tube de quartz par de l'air comprimé. Un enregistrement de la température de l'échantillon, en fonction du temps, effectué dans ces conditions est donné dans la figure 13. Ces échantillons ainsi recuits sont destinés à l'analyse d'image (stéréologie).

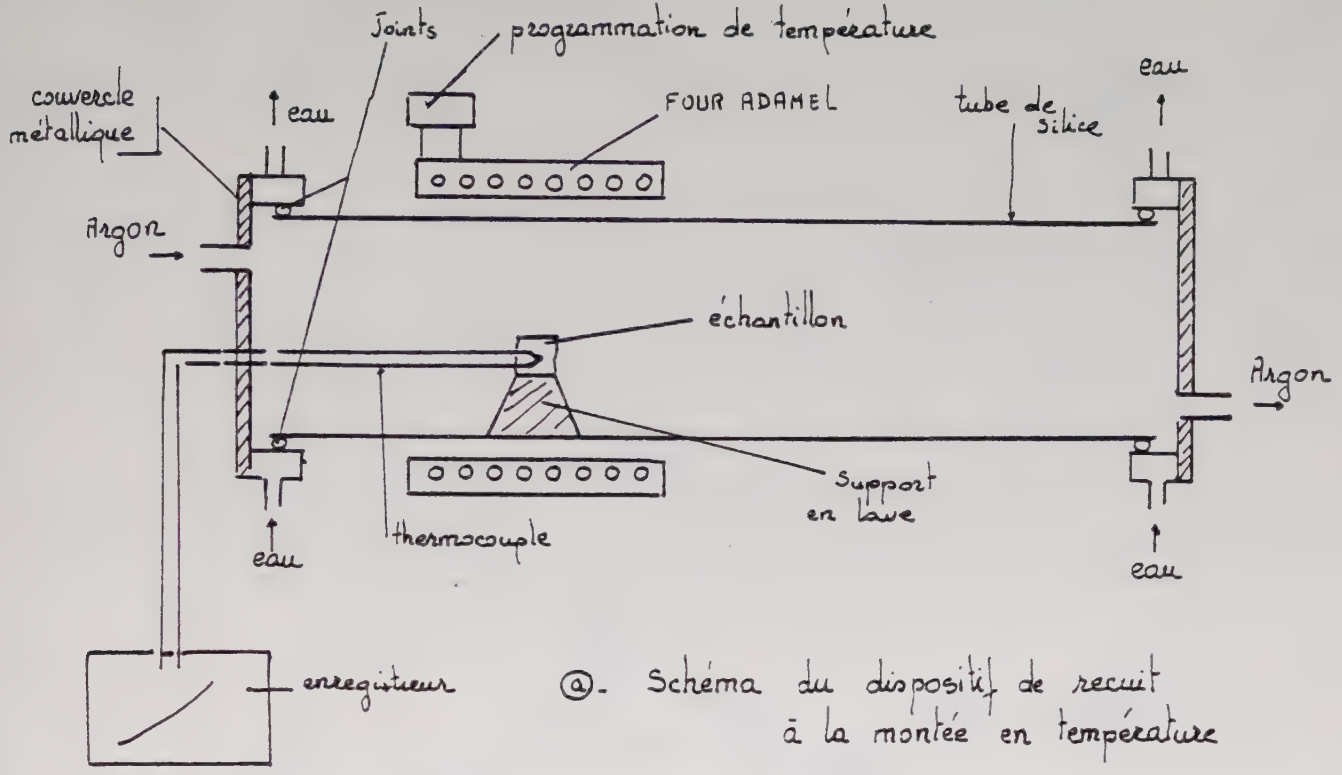
II.2. Dispositifs de mesure.

II.2.1. Analyses thermiques différentielles.

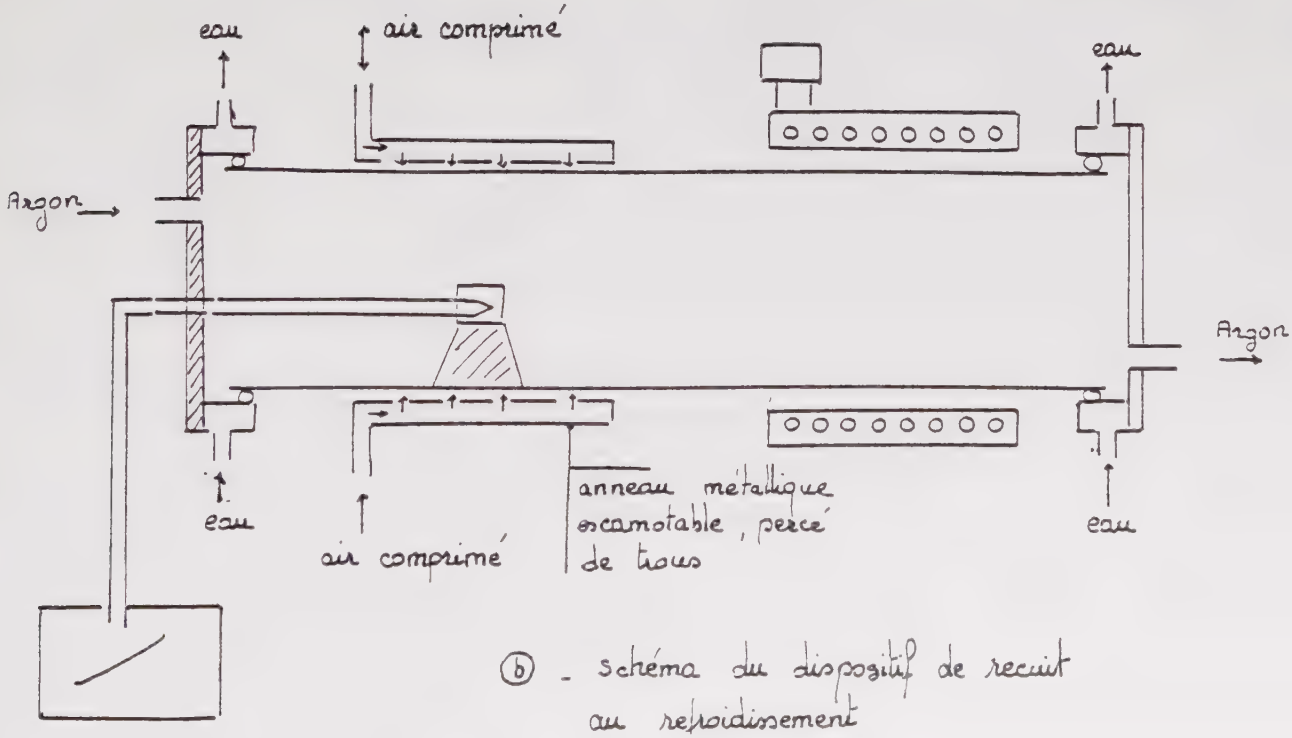
L'analyse thermique différentielle est une méthode dynamique pour évaluer les températures de transformation d'un matériau. Le principe consiste à comparer la chaleur absorbée ou dégagée par la substance étudiée à celle d'un corps de référence. La mesure enregistrée correspond à la différence de température T entre l'échantillon et le témoin. Celui-ci ne doit manifester aucun accident thermique (transformation) dans la zone de température explorée. Il doit aussi posséder des caractéristiques voisines de celles de l'échantillon. En particulier, on prend soin que sa masse et sa chaleur spécifiques soient aussi proches que possible de celles de la

.../...

Fig. 12



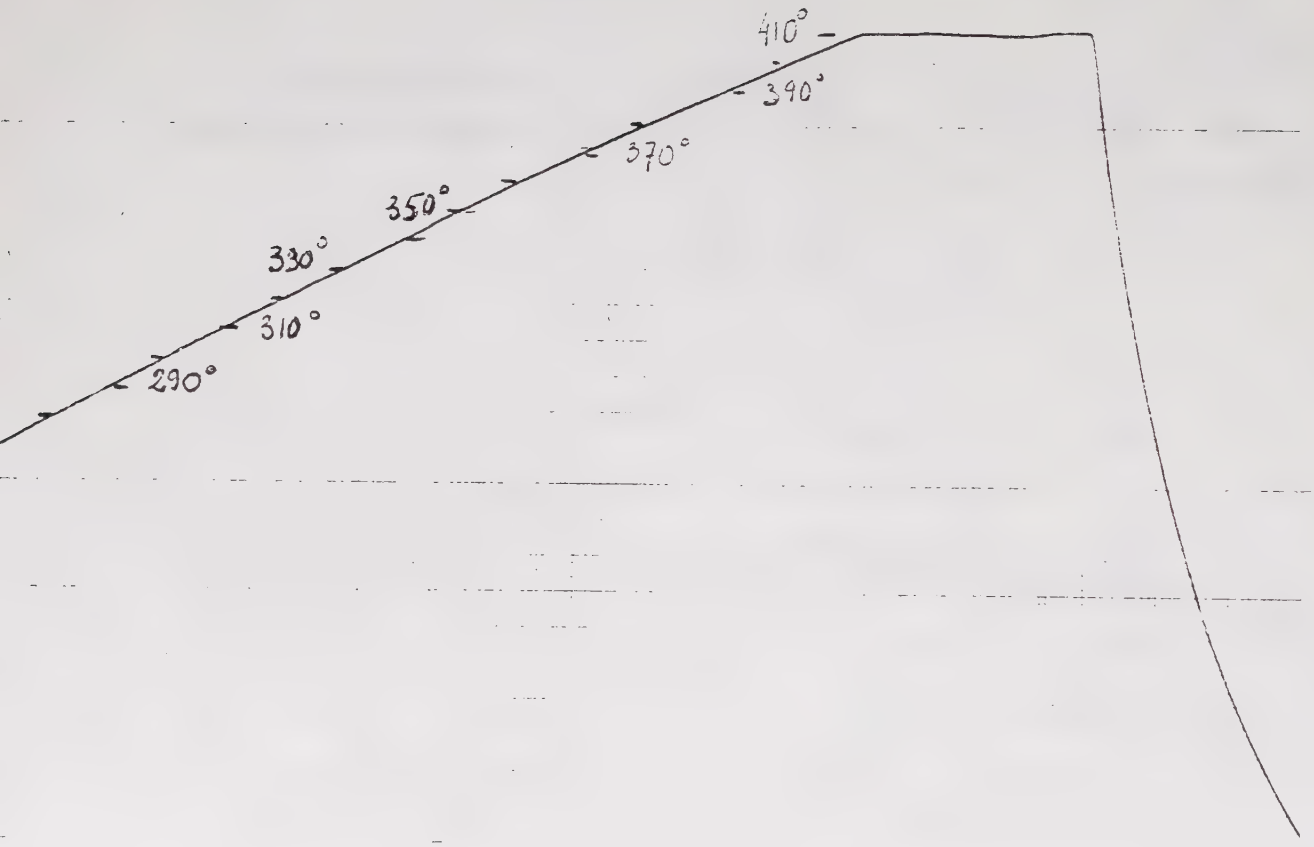
ⓐ. Schéma du dispositif de recuit à la montée en température



ⓑ - Schéma du dispositif de recuit au refroidissement

10 mm

Fig. 13



substance étudiée. Dans nos expériences l'échantillon témoin est un morceau de cuivre de haute pureté de 60 mg dont la capacité calorifique à la température ambiante est de 0,078 Cal g^{-1} deg^{-1}. A cette même température, le composé $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ 0,075 cal g^{-1} deg^{-1}. Au cours du chauffage, on enregistre simultanément le signal ΔT et la température T de l'échantillon en fonction du temps. La figure 14 représente le schéma de principe d'un tel dispositif.

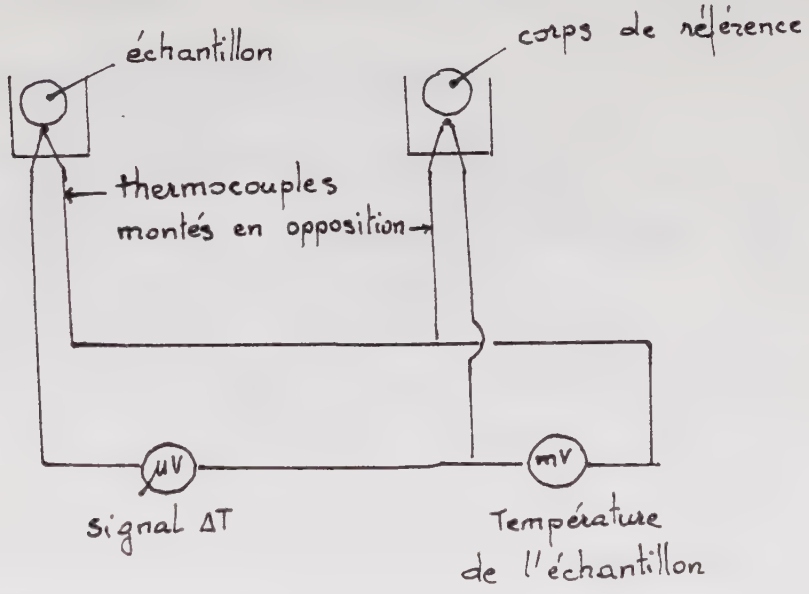


Fig.14 Schéma de principe de l'analyse thermique différentielle (ATD)

.../...

En l'absence de toute transformation dans l'échantillon, les températures du corps étudié et du témoin sont identiques, l'enregistrement de ΔT donnera une droite correspondante à la valeur zéro. Selon que la transformation est endothermique ou exothermique, le signal ΔT prend une valeur négative ou positive par rapport à cette ligne de base.

Nous avons effectué des analyses thermiques différentielles sur 2 appareils différents. La thermo-balance (Ugine-Eyraud B 70 couplé ATD de la Société Sétaram) permet des régimes de chauffage à faibles vitesses : entre 2 deg.mn^{-1} et 35 deg.mn^{-1}. L'équipement DTA L62 de la Société Linseis couvre une gamme de vitesses de montée en température plus importante : de 0,1 deg.mn^{-1} à 100 deg.mn^{-1}. Nous avons vérifié que ces appareils fournissent les mêmes résultats pour des régimes de montée en température identiques. Puisque ces fours sont construits sur le même principe, nous donnons donc ci-dessous, à titre d'exemple, la description d'un seul appareil : l'équipement DTA L62.

II.2.1.1. Description de l'équipement DTAL62.

Le diagramme du montage est donné dans la figure 15. On y distingue un four, une tête de mesure, une programmation en température et un enregistreur de signaux.

a) Le four permet de chauffer jusqu'à 1550°C. Il est constitué par un élément chauffant taillé en forme de torsade bifilaire dans un tube en SiC (Fig. 16). Cet élément est protégé par des manchons de céramique. La faible inertie de cette unité est due à sa conception et à la taille de la chambre expérimentale. La circulation d'eau ne sert qu'à maintenir la soudure froide des thermocouples de mesure et de contrôle à une température constante. Placé au voisinage de la résistance chauffante (Fig. 16), le thermocouple de contrôle a pour rôle de maintenir ou d'arrêter le chauffage selon la température du four et les consignes données par l'opérateur.

b) La tête de mesure est une tige surmontée d'un plateau soutenant 2 capillaires. Le tout est en alumine. Ces capillaires servent d'une part de support pour les soudures des thermocouples

.../...

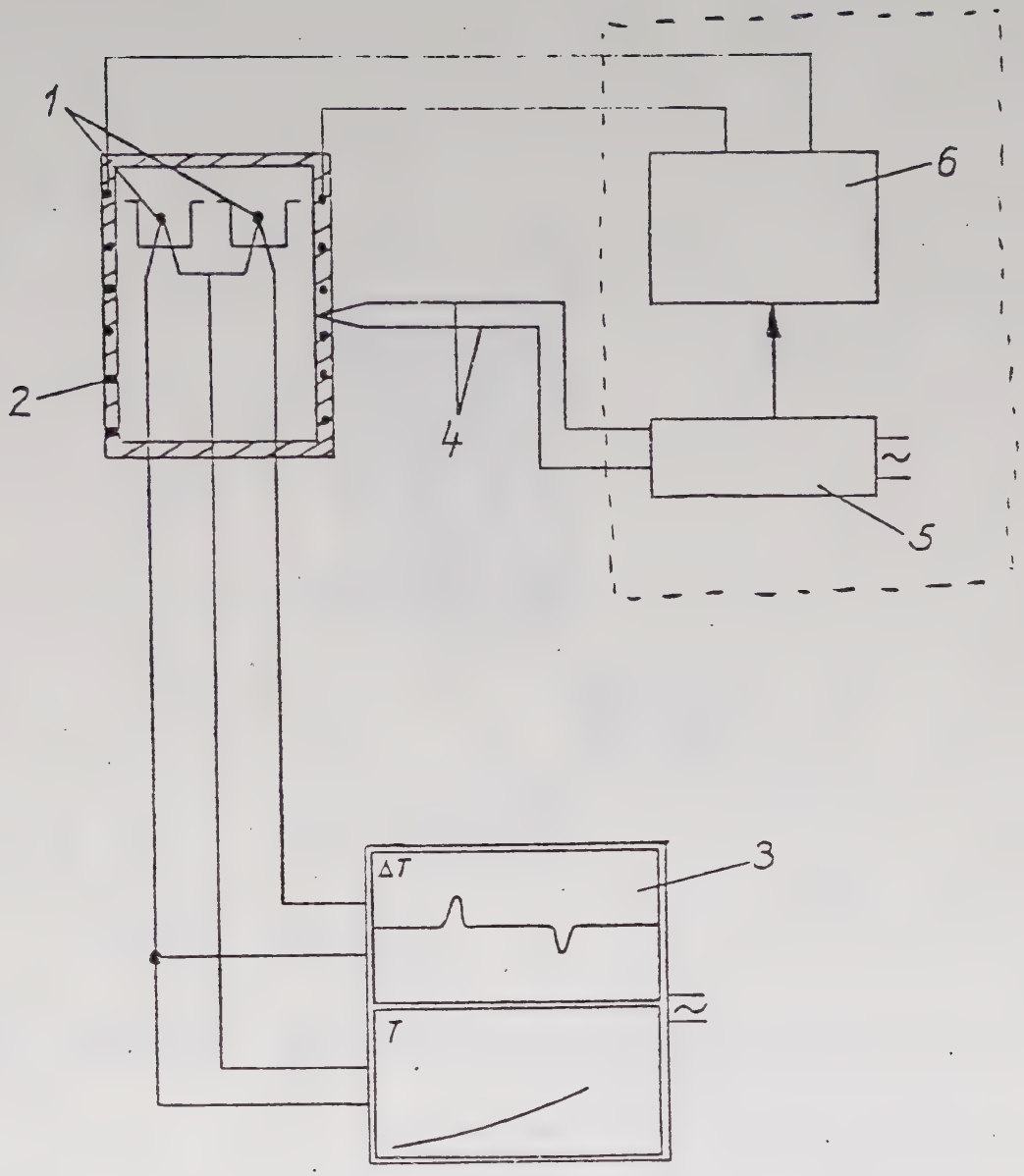


Fig 15 Diagramme de l'appareil L 62

1 Thermocouples de mesure
2 Résistance chauffante
} Four

3 Enregistreur à 2 voies

4 Thermocouple de contrôle
5 Étage de commande
6 Etage de puissance
} Programmation du chauffage

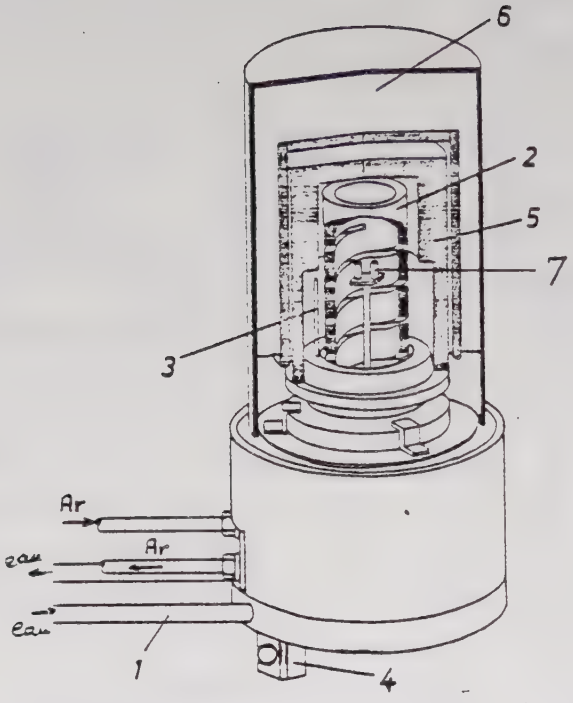


Fig 16 Partie four de l'appareil L 62

1 Conduite d'eau
2 Résistance chauffante
3 Thermocouple de contrôle
4 Sortie des thermocouples
5 Manchon de céramique
6 Enveloppe isolante
7 Tête de mesure

Fig 17 Tête de mesure

1 Le plateau

2 Fixation en alumine

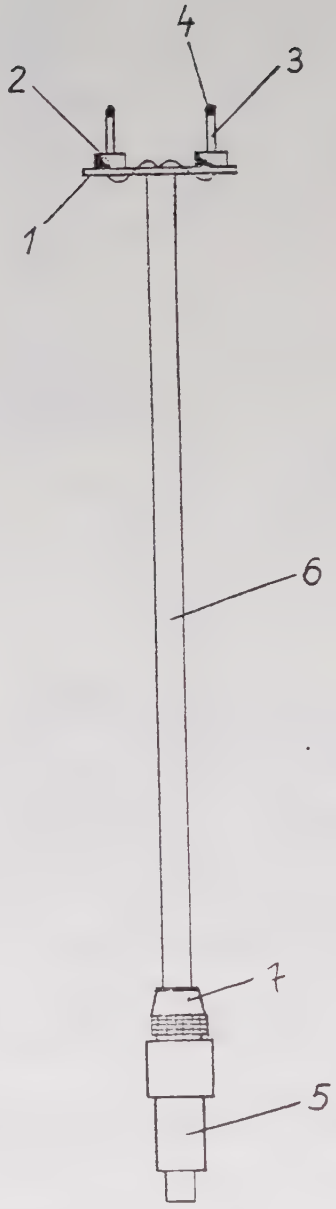
3 Tube capillaire

4 Soudure de thermocouple de mesure

5 Fiche en matière plastique

6 Tige en alumine

7 Raccord metallique



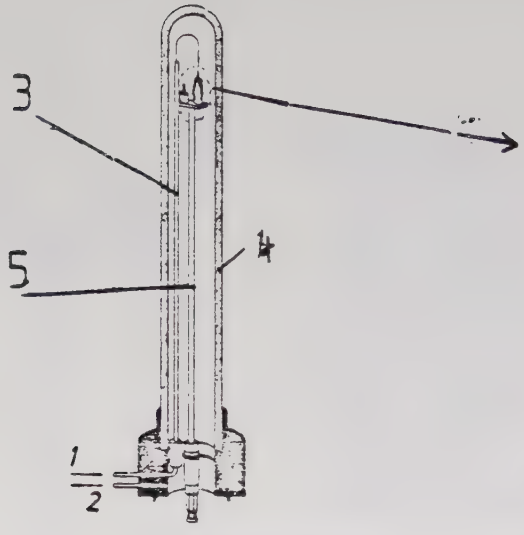


Fig 18 Chambre de mesure

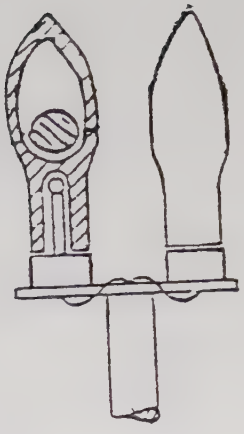


Fig 19 disposition des ampoules contenant l'échantillon et le témoin

1 Entrée Argon

2 Sortie argon

3 Tube en alumine

4 Manchon de céramique

5 Tête de mesure

montés en différentiel, d'autre part de support pour les ampoules contenant le corps à étudier et le corps témoin (Figs. 18-19).

Les couples sont en platine-platine rodhié. La figure18 représente la chambre de mesure. Au cours de l'expérience, de l' argon est introduit à l'intérieur du four par la capillaire 1 (Fig. 18). Il passe à travers le tube en alumine avant de pénétrer dans la chambre de mesure. Il sort ensuite vers l'extérieur par la capillaire 2.

II.2.2. Analyse d'images (stéréologie).

L'analyse d'images en stéréologie est définie comme un ensemble de méthodes permettant l'étude des structures à trois dimensions à partir de sections à deux dimensions. Quelques unes de ces méthodes sont exposées en annexe de ce travail. Dans ce paragraphe, nous décrivons deux appareils permettant de mesurer les grandeurs caractéristiques à partir des surfaces observées : L'analyseur de dimension des particules TGZ3 et l'analyseur de texture.

II.2.2.1. L'analyseur de dimension des particules.

La cinétique de cristallisation dépend non seulement de la composition chimique des substances étudiées mais aussi des dimensions et du nombre de germes qu'elles contiennent. Il est donc nécessaire de posséder des informations détaillées sur ces 2 derniers facteurs. Cette étude consiste donc à faire des coupes sur des échantillons recuits pour cet effet. Ces coupes subissent ensuite un polissage optique puis une attaque métallographique par une solution iodure de potassium pendant une minute. Les échantillons ainsi préparés sont observés au microscope optique. Les clichés pris dans ces conditions sont agrandis de deux fois environ ensuite. Le TGZ3 permet de dépouiller ces agrandissements d'une manière quantitative (Fig. 21).

Le schéma de principe de l'analyseur est donné dans la figure 20. Une lentille forme l'image d'un diaphragme-iris éclairé d'un côté dans le plan d'une plaque de verre. Sur

.../...

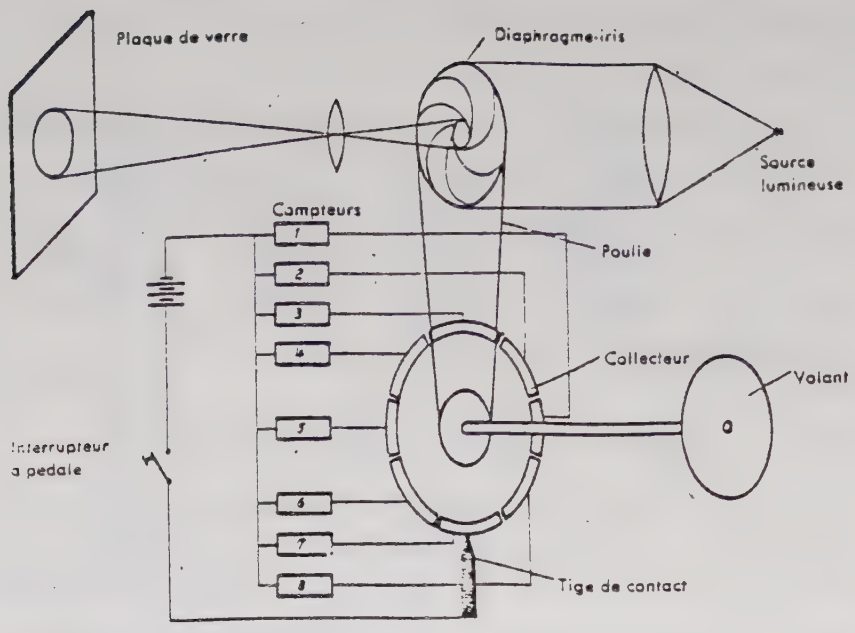


Fig.20 Schéma de principe de l'analyseur de dimensions de particules d'après Endter

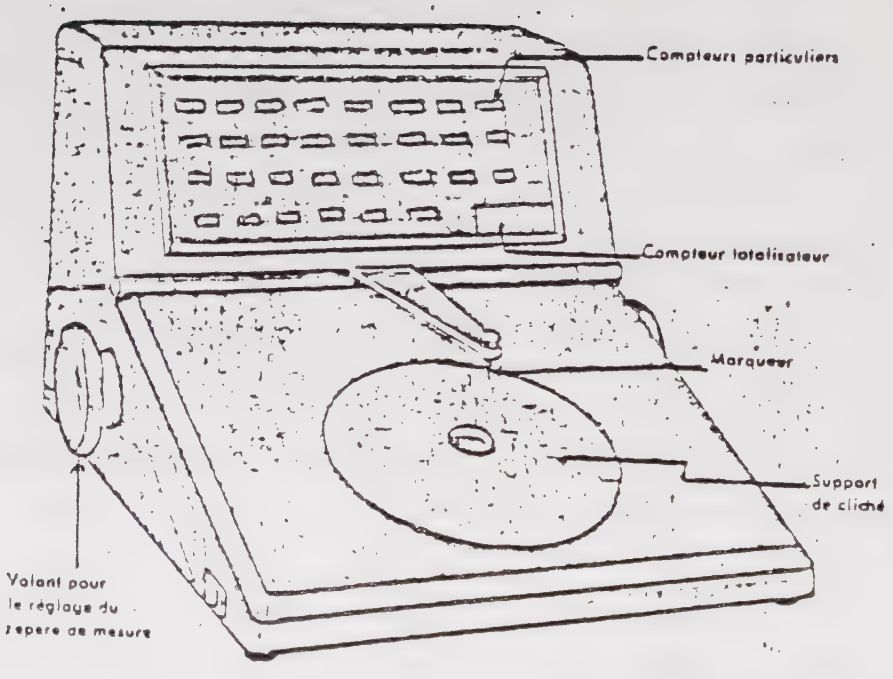


Fig.21 – Analyseur de dimensions de particules TGZ 3 d'après Endter.

cette plaque est placé un agrandissement transparent du cliché microscopique. Il apparaît ainsi dans l'agrandissement une tache lumineuse ronde nettement délimitée, dont le diamètre peut être modifié par réglage du diaphragme-iris. La surface de la tache peut ainsi être rendue égale à celle des différentes particules. Les différents diamètres du diaphragme-iris sont reliés par l'intermédiaire d'un collecteur avec des compteurs. Lorsque l'image du repère de mesure est rendue égale à la particule à mesurer, l'opérateur appuie sur l'interrupteur à pédale. Le compteur intéressé répond et un marqueur repère sur le cliché la particule qui vient d'être comptée. Pour que l'analyse soit acceptable, il faut que chaque cliché contienne de l'ordre de 1000 particules au minimum.

II.2.2.2. L'Analyseur de texture.

Dans cette étude, l'analyseur de texture permet de mesurer à partir de clichés la surface de la phase cristalline. Cet appareil, dont le principe est schématisé sur la figure 22, est un système d'analyseur d'images pouvant fonctionner à partir d'entrées optiques. L'entrée optique est une caméra de télévision branchée derrière un microscope ou un épidiascope. La caméra transforme les différences d'intensité lumineuse correspondant à des phases différentes, en signaux électriques dont l'amplitude est proportionnelle à l'intensité du signal lumineux. Le signal électrique issu de la caméra est classé par rapport à des seuils de gris réglés au préalable par l'opérateur. Ce classement exige que les clichés soient contrastés. Dans le cas où les contrastes sont insuffisants, il est nécessaire de faire une transcription du cliché sur du papier transparent. C'est sur ces images digitalisées que sont effectuées ensuite les mesures des grandeurs spécifiques à l'aide d'une calculatrice. Les images sont visualisées sur un écran de télévision, ce qui permet à l'opérateur de contrôler si les éléments qui l'intéressent sont sélectionnés pour la mesure.

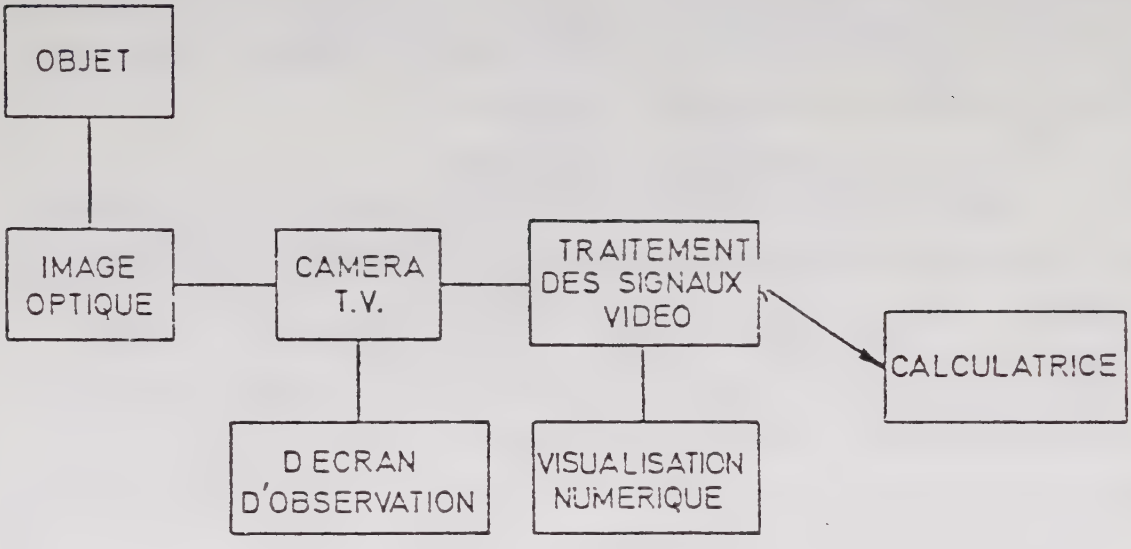


Figure 22

Principe de l'analyseur de textures

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

III.1. Le coefficient de tendance vitreuse K_{g1}.

Habituellement on caractérise l'aptitude à la vitrification par le coefficient de tendance vitreuse K_{g1} défini par l'expression suivante :

$$K_{g1} = \frac{T_{co} - T_g}{T_f - T_{co}}$$

T_g étant la température de transition vitreuse
T_{co} étant la température de début de la cristallisation
T_f étant la température de fusion.

Les expériences d'analyse thermique différentielle sur les composés $Cd\ Ge_{1-x}\ Sb_x\ As_2$, pour x compris entre 0 et 0,5, montrent que ce coefficient dépend de la vitesse de chauffage (Fig. 23). Selon Hruby [1], on doit observer pour les valeurs de K_{g1} obtenues avec une montée en température de l'ordre de 10 $deg.mn^{-1}$, des aptitudes à la vitrification suivante :

obtention difficile de l'état vitreux $K_{g1} \sim 0,1$

obtention facile de l'état vitreux $K_{g1} \sim 0,5$

verres de type polymère macromoléculaire $K_{g1} \sim 1$

Cette règle est observée pour les verres étudiés (Tableau 1), ainsi le composé $CdGeAs_2$ vitreux ne peut être obtenu que par une trempe à l'eau ($K_{g1} \sim 0,24$) tandis que le composé $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ s'obtient facilement par une trempe à l'air ($K_{g1} \sim 0,85$).

.../...

Compositions	Observations	K_{gl}
$Cd\ Ge\ As_2$	Trempe eau	0,24
$Cd\ Ge_{0,9}\ Sb_{0,1}\ As_2$	trempe eau	0,31
$Cd\ Ge_{0,8}\ Sb_{0,2}\ As_2$	Trempe eau	0,35
$Cd\ Ge_{0,7}\ Sb_{0,3}\ As_2$	Trempe eau	0,45
$Cd\ Ge_{0,5}\ Sb_{0,5}\ As_2$	Trempe eau Trempe air	0,85

Tableau (1) : Aptitude à la vitrification des verres $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$.
(Les valeurs de K_{gl} indiquées sont les valeurs correspondantes à un chauffage de 10 deg mn^{-1}, elles sont obtenues par interpolation des points expérimentaux de la figure 23).

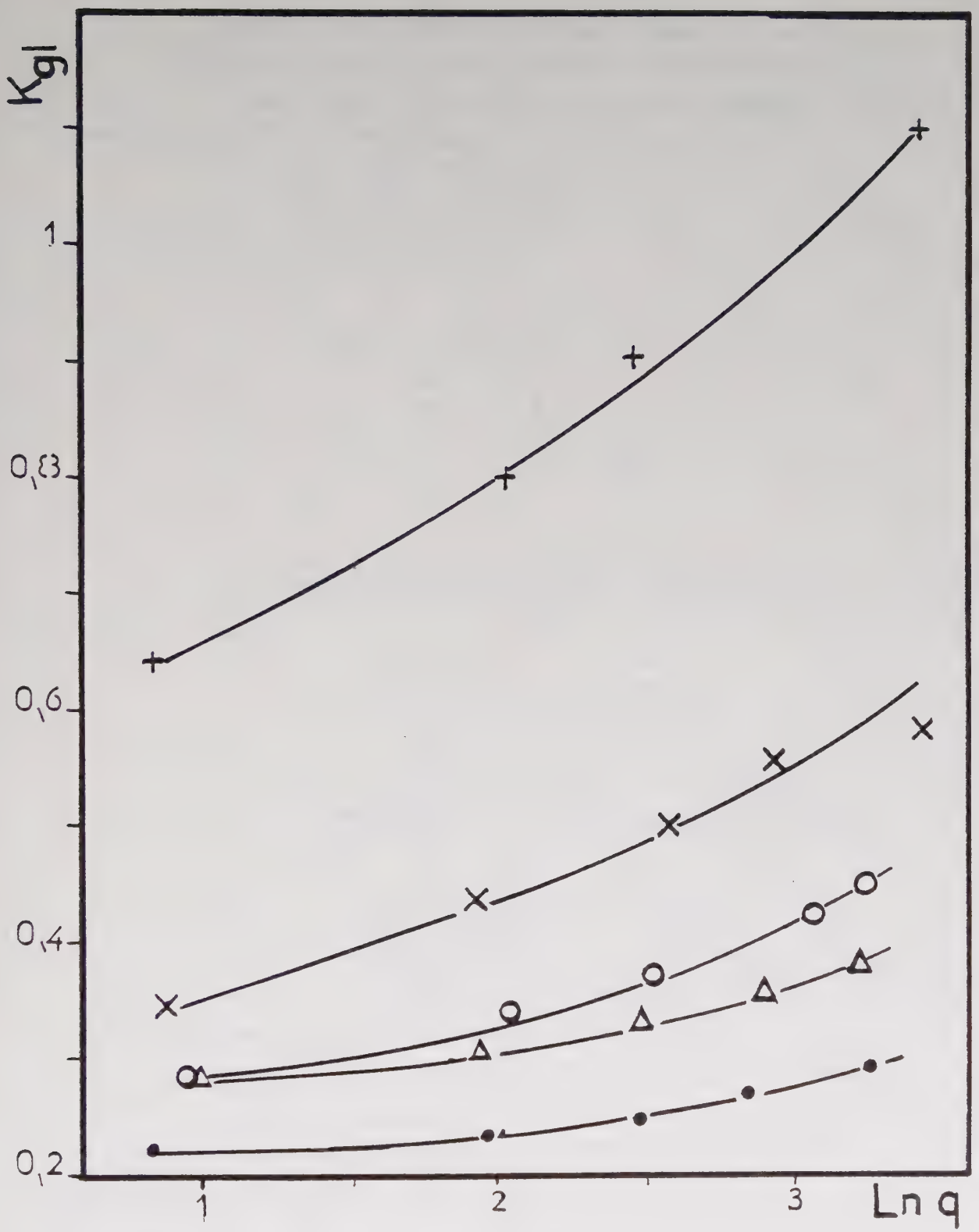
Cependant, il semble possible de caractériser l'aptitude à la vitrification par un paramètre indépendant du régime de montée en température. En effet, on remarque dans la figure 23 que le coefficient de tendance vitreuse croît rapidement avec la vitesse de chauffage q pour les composés dont le K_{gl} obtenu à 10 deg.mn^{-1} est proche ou supérieur à 0,5 c'est à dire pour les composés faciles à vitrifier. De ce fait, l'augmentation rapide de K_{gl} avec q pourrait signifier que le nez de la courbe T T T (transformation - temps - température) est loin. Par suite on peut soulever la question suivante :

"La variation de K_{gl} en fonction du régime de montée en température peut-elle caractériser l'aptitude à la vitrification d'un alliage?" La réponse à cette proposition nécessite des expériences analogues sur d'autres types de verre. Cependant, nous avons remarqué les faits suivants :

a) Par définition, le coefficient K_{gl} a pour expression :

$$K_{gl} = \frac{T_{co} - T_g}{T_f - T_{co}}$$

.../...



- $CdGeAs_2$
- $CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$
- $CdGe_{0,8}Sb_{0,2}As_2$
- $CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$
- $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$

Fig. 23 Variation de K_{gl} en fonction de la vitesse de chauffage q pour différentes compositions

T_g étant la température de transition vitreuse
T_{co} la température du début de la cristallisation
T_f la température de fusion.

Soit
$$K_{gl} = T_g \left[\frac{\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{co}}}{\frac{T_f}{T_{co}} - 1} \right]$$

d'où
$$\frac{1}{K_{gl}} = \frac{1}{T_g} \left[\frac{\frac{T_f}{T_{co}} - 1}{\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{co}}} \right] \qquad (26)$$

b) Selon Bartenev, $1/T_g$ est linéaire avec Ln q :

$$\frac{1}{T_g} = - a_1 \, (\text{Ln } q) + a_2 \qquad (27)$$

a_1 et a_2 sont des constantes.

Et selon Kissinger $1/T_c$ est de la forme:

$$\frac{1}{T_c} = - a_3 \, \text{Ln} \left(\frac{q}{T_c^2} \right) + a_4$$

a_3 et a_4 sont des constantes.

T_c étant la température correspondant au somment du pic de cristallisation.

$$\text{soit } \frac{1}{T_c} = - a_3 \, \text{Ln } q + a_3 \, \text{Ln} \left(\frac{1}{T_c^2} \right) + a_4$$

Dans le cas où $\text{Ln} \left(1/T_c^2 \right)$ varie plus lentement que Ln q, en première approximation on peut écrire

$$\frac{1}{T_c} = - a_3 \, \text{Ln } q + a_5$$

a_3 et a_5 sont des constantes.

.../...

Expérimentalement, T_c et T_{co} varient avec q de la même manière (Fig. 24 et 25), T_f est indépendant de q d'où :

$$\frac{1}{T_{co}} = - a'_3 \text{ Ln } q + a'_5 \qquad (28)$$

a'_3 et a'_5 sont des constantes.

En remplaçant T_g et T_{co} dans l'expression (26) par les relations (27) et (28), on obtient :

$$\frac{1}{K_{g1}} = (- a_1 \text{ Ln } q + a_2) \left[\frac{T_f a'_3 \text{ Ln } q + (a'_5 T_f - 1)}{(a'_3 - a_1) \text{ Ln } q + (a_2 - a'_5)} \right]$$

Pour des vitesses de chauffage suffisamment importantes, $(a'_5 T_f - 1)$ est négligeable devant $T_f a'_3$ Ln q et $(a_2 - a'_5)$ est négligeable devant $(a'_3 - a_1)$ Ln q , $1/K_{g1}$ est alors équivalent à :

$$1/K_{g1} \sim - \lambda (\text{Ln } q) + \Omega \qquad (28 \text{ bis})$$

avec $$\lambda = \frac{T_f a'_3}{a'_3 - a'_1} a_1$$

et $$\Omega = \frac{T_f a'_3}{a'_3 - a'_1} a_2$$

$1/K_{g1}$ en fonction de Ln q pour les différentes compositions est représenté dans la figure 26. Aux grandes vitesses de chauffage, il est approximativement linéaire avec Ln q. Dans la mesure où la variation de K_{g1} en fonction de la vitesse de chauffage pourrait caractériser l'aptitude à la vitrification, le coefficient λ (= - d $1/K_{g1}$ / d Ln q) constitue un paramètre intéressant car il est indépendant du régime de montée en température. Les valeurs de λ déduites des courbes de la figure 26 sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

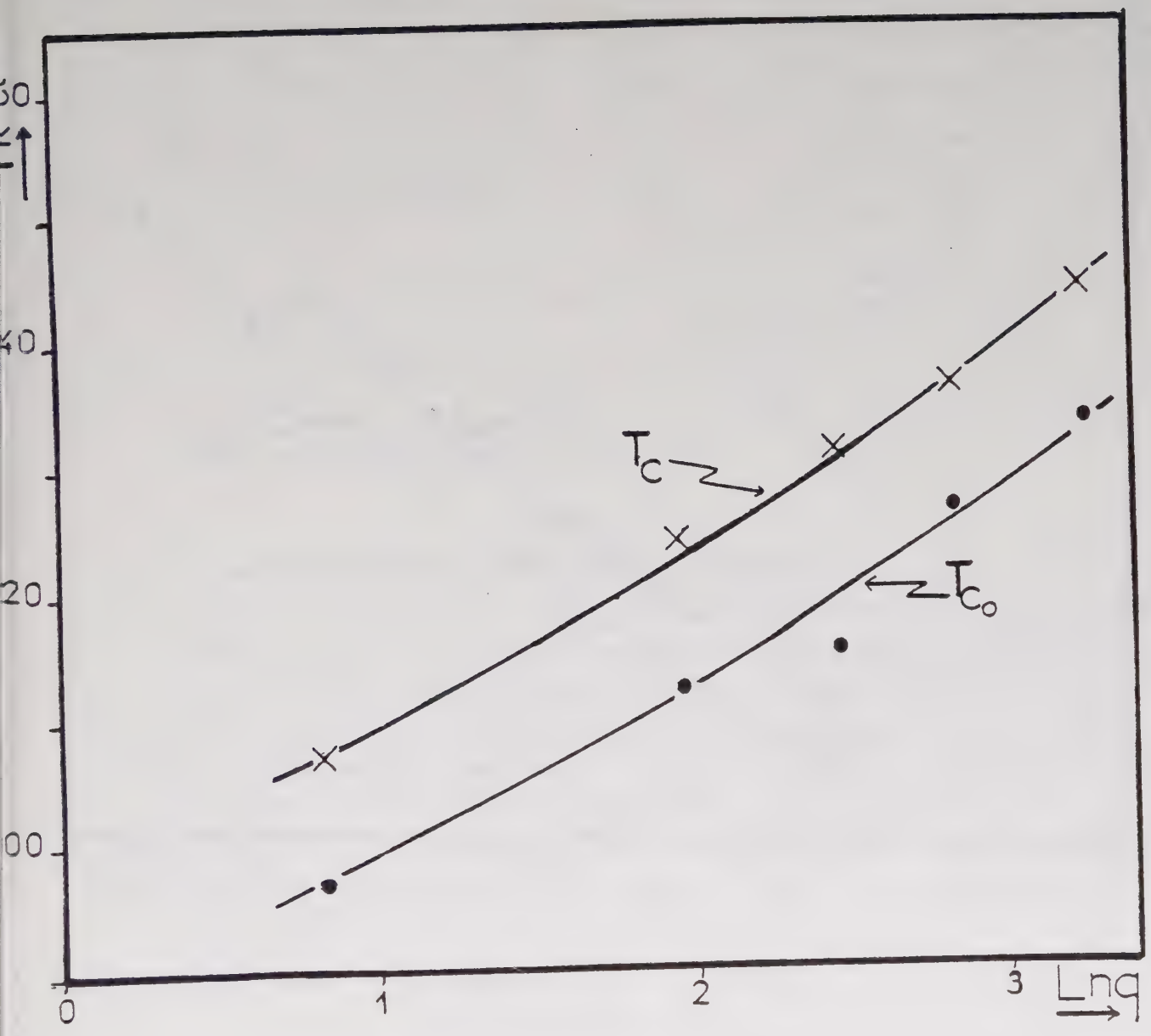


Fig 24 Variation de la température au début (T_{co}) et au sommet (T_c) du pic de cristallisation du composé $CdGeAs_2$ en fonction du régime de chauffage

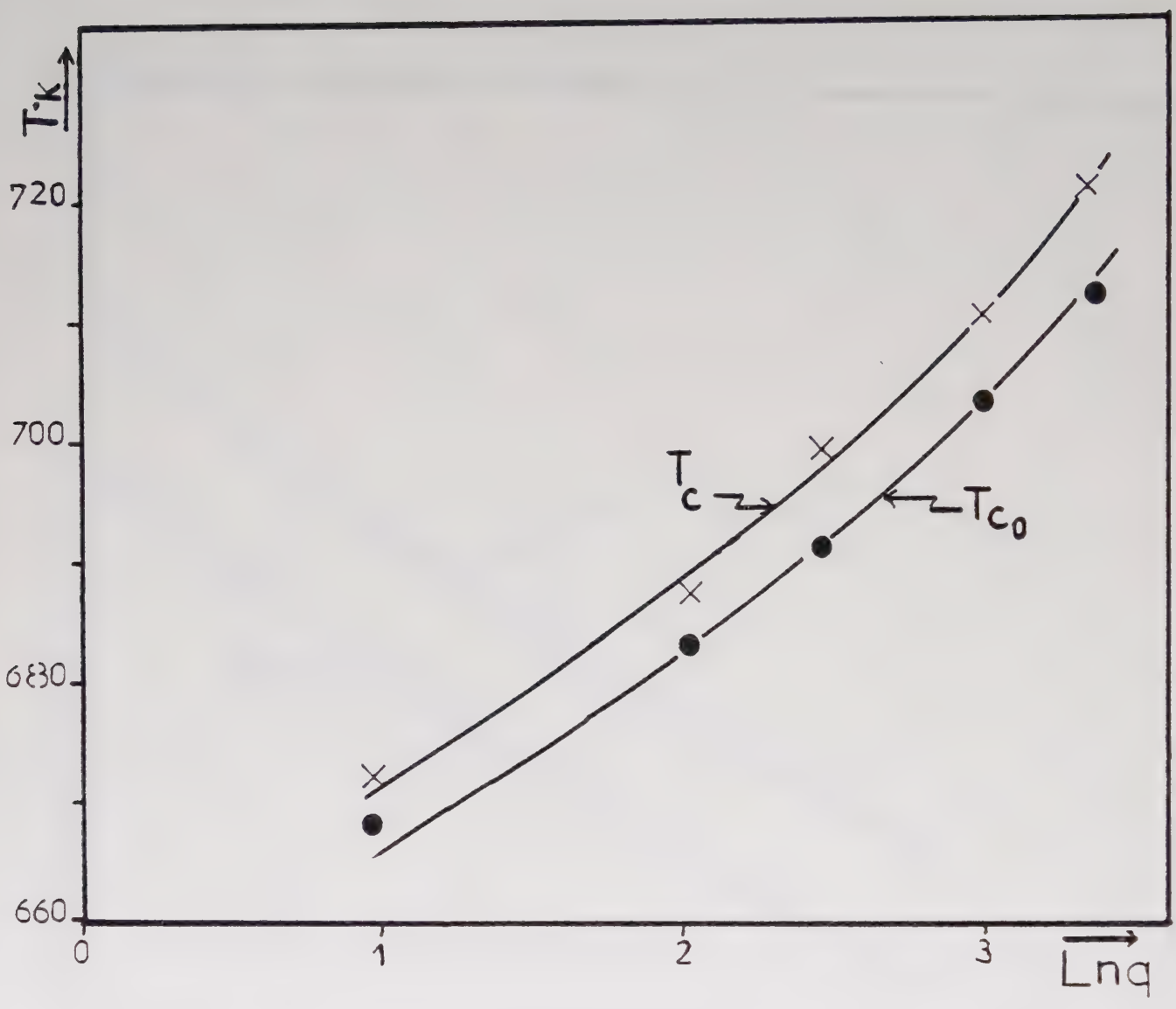


Fig 25 Variation de la température au début (T_{c_0}) et au sommet du pic de cristallisation (T_c) du composé $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ en fonction du régime de chauffage

Compositions	λ	Observations
$CdGeAs_2$	0,63	trempe eau
$CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$	0,55	trempe eau
$CdGe_{0,8}Sb_{0,2}As_2$	0,56	trempe eau
$CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$	0,46	trempe eau
$CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$	0,27	Trempe eau Trempe air

Tableau (2) : Valeurs de $\lambda \left(= \frac{1}{K_{g1}} \frac{dK_{g1}}{d \text{ Ln } q} \right)$ pour différentes compositions étudiées.

D'après le Tableau 2, l'obtention facile de l'état vitreux correspondrait à $\lambda \lesssim 0,3$.

III.2. La température de transition vitreuse.

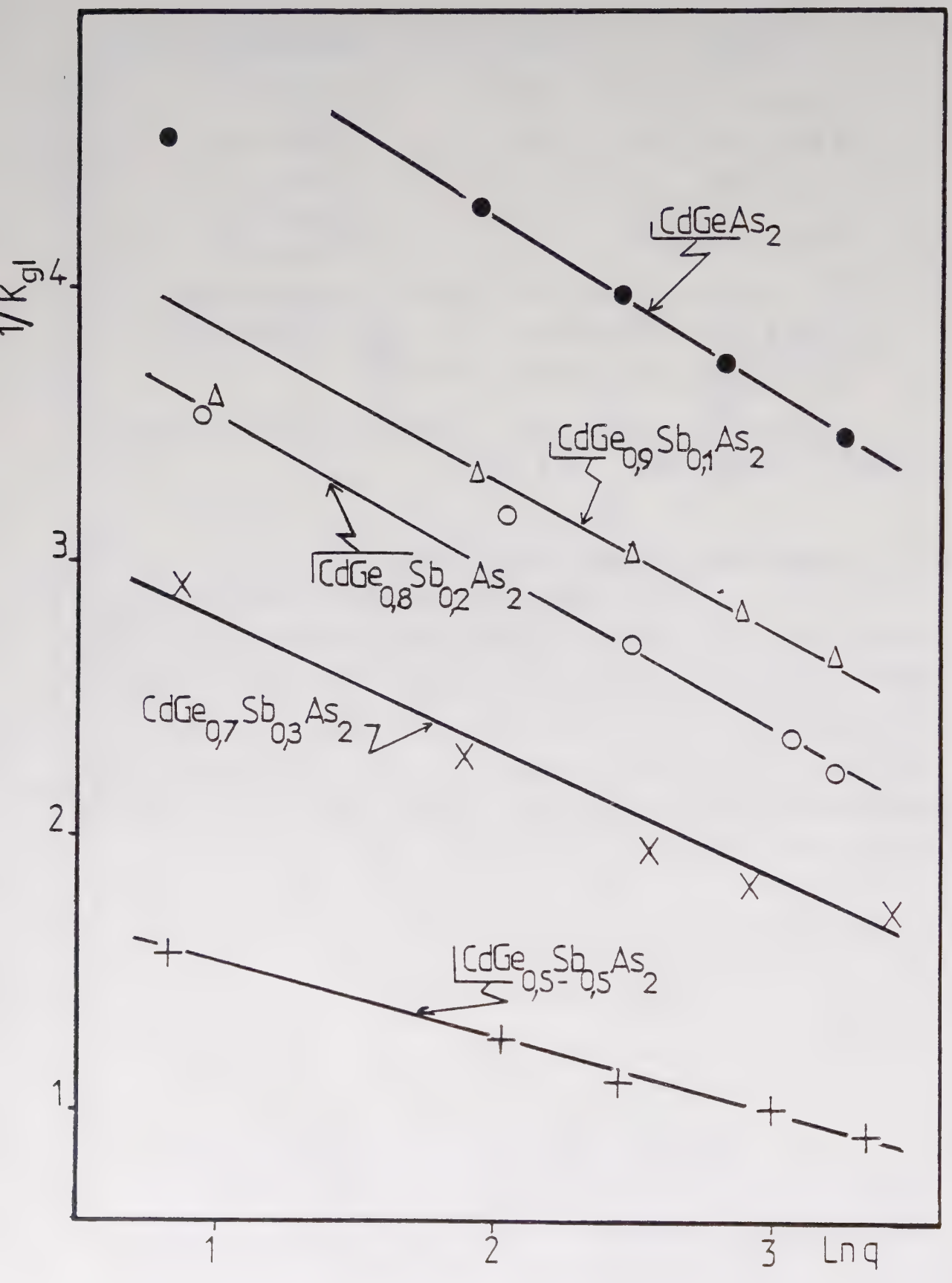
Dans le cas où l'on tient compte uniquement de la transition vitreuse, il existe aussi un paramètre indépendant du chauffage, provenant de cette transformation, qui pourrait définir l'état vitreux. En effet, l'énergie d'activation de relaxation U_g déduite des modèles de Bartenev ou de Hutchinson (Chap. I) et Kovac est indépendante de la montée en température. Pour les verres étudiés, les énergies U_g, obtenues à partir de la variation de l'inverse de la température de transition vitreuse ($1/T_g$) en fonction de Ln q (figure 27), sont regroupées dans le tableau (3).

Compositions	U_g (eV)
$CdGeAs_2$	3
$CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$	2,6
$CdGe_{0,8}Sb_{0,2}As_2$	2,3
$CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$	2,2
$CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$	2

Tableau (3) : Energies d'activation de relaxation à la transition vitreuse U_g en fonction de la composition.

.../...

Fig 26 Variation de $1/K_{gl}$ en fonction du régime de chauffe pour différentes compositions



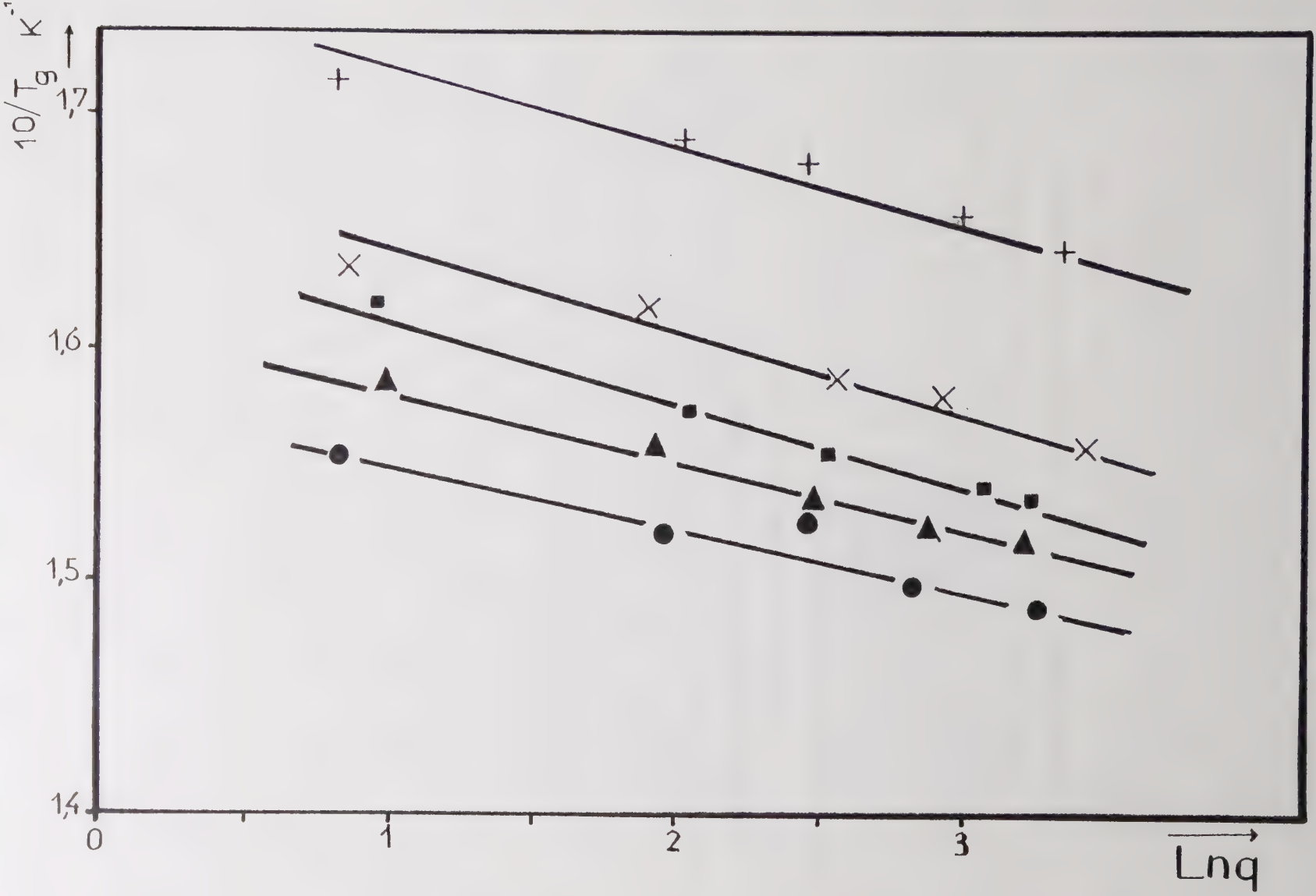


Fig 27 Variation de $^1/_{T_g}$ en fonction de Ln q pour différentes compositions

Ces énergies sont situées entre celles du sélénium ($U_g \sim 2$ eV) [23] et celles de $As_2 Se_3$ ($U_g \sim 3,7$ eV) [24].

Si la température de transition vitreuse T_g est l'instant où l'agitation thermique atteint une valeur suffisante pour rompre simultanément un grand nombre de liaisons faibles [13], l'énergie U_g est reliée au phénomène d'autodiffusion [7] c'est à dire à la nature de ces liaisons. Il est donc intéressant d'analyser d'une manière plus approfondie la transformation vitreuse avant d'aborder la cristallisation à la recherche des paramètres indépendants de la vitesse de chauffage. Ceci permet d'étudier l'influence des nouvelles liaisons faibles introduites dans les comppsés $CdGe_{1-x}Sb_xAs$ sur la transition vitreuse lorsqu'on substitue les atomes de germanium du composé $CdGeAs_2$ par les atomes d'antimoine.

Selon le tableau 3, on observe que plus la teneur en antimoine est grande, plus l'énergie d'activation U_g diminue. On peut penser qu'en présence des nouvelles liaisons faibles, les atomes ont besoin moins d'énergie pour diffuser. Les liaisons faibles dûes à la présence des atomes Sb seraient probablement plus lâches que celles existantes dans le composé $CdGeAs_2$.

Lorsqu'on considère les températures de transition vitreuse pour une vitesse de chauffage donnée, l'accord entre nos valeurs et celles de Gorjuna et al (386°C) pour le composé $CdGeAs_2$ [25] suggère que le chauffage utilisé par ces auteurs serait de l'ordre de 8 degrés par minute. La comparaison de nos valeurs concernant les composés $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ et celles de Gorjunoval et al concernant les verres $CdGe_{1-x}As_2$ montre qu'à teneur de germanium identique, l'addition d'atomes Sb a aussi pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse. Si l'on considère maintenant que le composé $CdGe_{1-x}As_2$ est un alliage de $CdGeAs_2$ et de $CdAs_2$, c'est à dire :

$$(1-x)\ Cd\ Ge\ As_2 \quad + x\ Cd\ As_2 \longrightarrow Cd\ Ge_{1-x}\ As_2$$

On constate alors, d'une amnière empirique, que la température de transition vitreuse $T_{g_{CdGe_{1-x}As_2}}$ du composé $CdGe_{1-x}As_2$ suit une loi du type :

$$T_{g_{CdGe_{1-x}As_2}} = (1-x)\ T_{g_{CdGeAs_2}} + x\ T_{g_{CdAs_2}} \qquad (29\text{-a})$$

.../...

Lors d'un chauffage à 8 deg.mn^{-1}, on obtient :

$$T_{g_{CdGeAs_2}} \sim 659°K$$

En adoptant 564°K pour $T_{g_{CdAs_2}}$ (valeur obtenue par Gorjunova et al est de 569°K), l'équation (29-a) devient :

$$T_{g_{CdGe_{1-x}As_2}} = 659\ (1-x) + 564\ x$$

$$= 659 - 95\ x \qquad (29\text{-}b)$$

Ce résultat est en assez bon accord avec l'expérience (Fig. 28). Selon Cervinka et al. [22] [21], dans les composés $CdGe_{1-x}As_2$, les atomes de germanium détruisent les liaisons As-As pour former les liaisons Ge-As. En tenant compte de cette proposition, les relations (29-a) et (29-b) suggèrent que $T_{g_{CdAs_2}}$ du verre $CdAs_2$ dépend des liaisons faibles As-As tandis que celles du composé $CdGeAs_2$ des liaisons Ge-As, et que le nombre des liaisons faibles Ge As dans les verres $CdGe_{1-x}As_2$ est proportionnel au nombre de liaisons As-As détruites par les atomes Ge.

Le même raisonnement s'applique sur nos verres. Ainsi en considérant que le composé $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ est un alliage de $CdGeAs_2$ et de $CdSbAs_2$, c'est à dire :

$$(1-x)\ CdGeAs_2 + x\ CdSbAs_2 \longrightarrow CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$$

on écrit de la même façon que précédemment :

$$T_{g_{CdGe_{1-x}Sb_xAs_2}} = (1-x)\ T_{g_{CdGeAs_2}} + x\ T_{g_{CdSbAs_2}} \qquad (30\text{-}a)$$

D'après Cervinka et al [22] le composé $CdSbAs_2$ n'existe pas à l'état amorphe. De ce fait, le verre $CdSbAs_2$ mentionné ici est un verre hypothétique. La température de transition vitreuse peut être déterminée par l'intermédiaire de celle du composé amorphe $CdSb_{0,5}As_2$. Ainsi en supposant que le verre $CdSb_{0,5}As_2$ est un

.../...

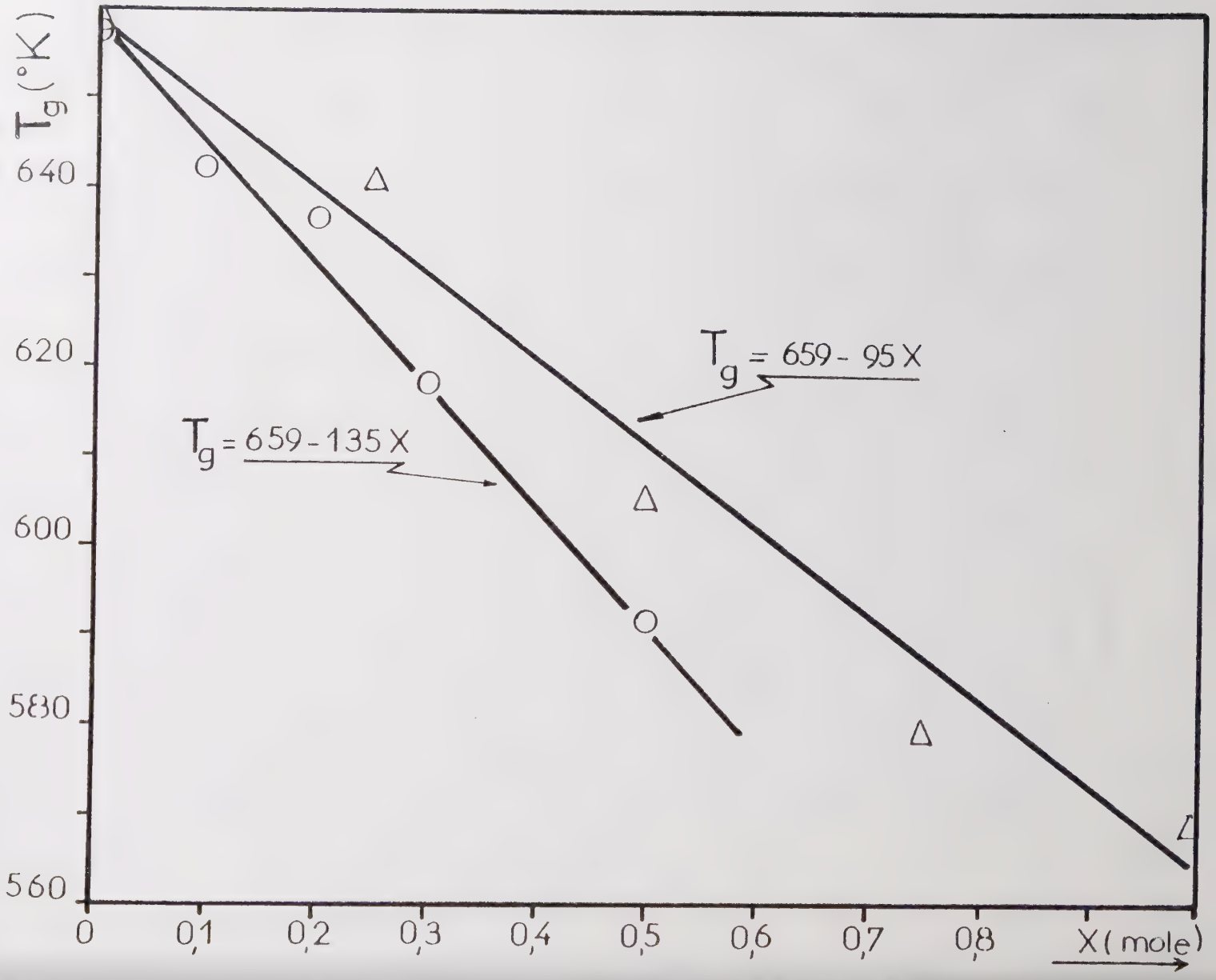


Fig 28 Température de transition vitreuse (T_g) en fonction de la teneur en Ge pour un chauffage de 8 deg. mn^{-1}

Δ $CdGe_{1-x}As_2$

o $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$

alliage constitué par 0,5 mole $CdSbAs_2$ et par 0,5 mole $CdAs_2$, on obtient :

$$0,5\ CdSbAs_2 + 0,5\ CdAs_2 \longrightarrow CdSb_{0,5}As_2$$

d'où $$0,5\ T_{g_{CdSbAs_2}} + 0,5\ T_{g_{CdAs_2}} = T_{g_{CdSb_{0,5}As_2}}$$

Connaissant $T_{g_{CdAs_2}}$ et $T_{g_{CdSb_{0,5}As_2}}$, on en déduit la température de transition vitreuse du verre hypothétique. Lorsque le verre $CdSb_{0,5}As_2$ est chauffé à une vitesse de 8 $deg.mn^{-1}$, sa transition vitreuse se produit à 271°C, soit à 544°K [26] . Par conséquent, pour le même chauffage, on a :

$$T_{g_{CdSbAs_2}} = \frac{1}{0,5}\ T_{g_{CdSb_{0,5}As_2}} - T_{g_{CdAs_2}}$$

Soit $T_{g_{CdSbAs_2}} = 524°K$

En remplaçant $T_{g_{CdSbAs_2}}$ dans la relation (30-a) par 524°K et $T_{g_{CdGeAs_2}}$ de cette même relation par 659°K, on aboutit à :

$$T_{g_{CdGe_{1-x}Sb_xAs_2}} = 659 - 135\ x \qquad (30\text{-}b)$$

Cette équation rend compte de tous les points expérimentaux (Fig. 28). Comme les équations (30-a) et (30-b) sont linéaires en x, il est probable qu'en remplaçant le germanium du composé $CdGeAs_2$ par de l'antimoine, on remplace la liaison Ge-As par un seul nouveau type de liaison faible : la liaison Sb-As, et que la disparition des liaisons Ge-As est proportionnelle à l'apparition des liaisons Sb-As.

III.3. Influence de la composition sur la microdureté [27] .

Afin de dégager par la suite le sens de la variation des paramètres caractéristiques de l'état vitreux selon la nature des liaisons faibles, nous continuons dans ce paragraphe et dans le

.../...

paragraphe suivant d'étudier plus en détail les liaisons Ge-As et Sb-As par les expériences de microdureté et de calorimétrie.

Les mesures de microdureté ont été effectuées à la température ambiante sur des échantillons dont la surface était polie optiquement. Une charge de 100 g était utilisée pour faire l'empreinte. Dans la figure 29, la courbe (a) représente les résultats obtenus par Gorjunova et al [2 5], la courbe (b) est relative à nos échantillons. En tenant compte des considérations du paragraphe précédent (III.2), la courbe (a) suggère que la liaison Ge-As a pour effet d'augmenter la microdureté H_v. La courbe (b) suggère que la liaison Sb-As a un effet contraire.

D'après Prud'homme [2 8], la dureté est une fonction croissante de la viscosité. En outre, la viscosité est reliée au volume libre V_f par la relation [29] :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(b \frac{v_o}{v_f}\right)$$

avec $v_f = v - v_o$

v_o est le volume du verre à 0°K
v est le volume à la température T
b et η_0 sont des constantes.

Aux températures inférieures à la transition vitreuse T_g, V_f correspond dans l'espace unidimensionnel, selon Turnbull et Cohen [30], à l'allongement de la distance moyenne entre les premiers voisins. Cet allongement est dû à l'agitation thermique. De ce fait, on conçoit que plus les liaisons covalentes sont lâches, plus v_f est grand, plus η est petit et plus la microdureté est faible. Il en résulte qu'à des températures inférieures à T_g, la microdureté traduit la force de ces liaisons : plus les liaisons sont faibles, plus H_v est petite. Comme l'augmentation de la teneur en Ge fait croître la microdureté des composés $CdGe_{1-x}As_2$, on peut donc penser que la liaison Ge-As est plus rigide que la liaison As-As. La diminution de H_v due à la substitution des atomes Ge du composé $CdGeAs_2$ par des atomes Sb (Fig. 29) montrerait que la force des liaisons Sb-As est plus faible que celle des liaisons Ge-As.

.../...

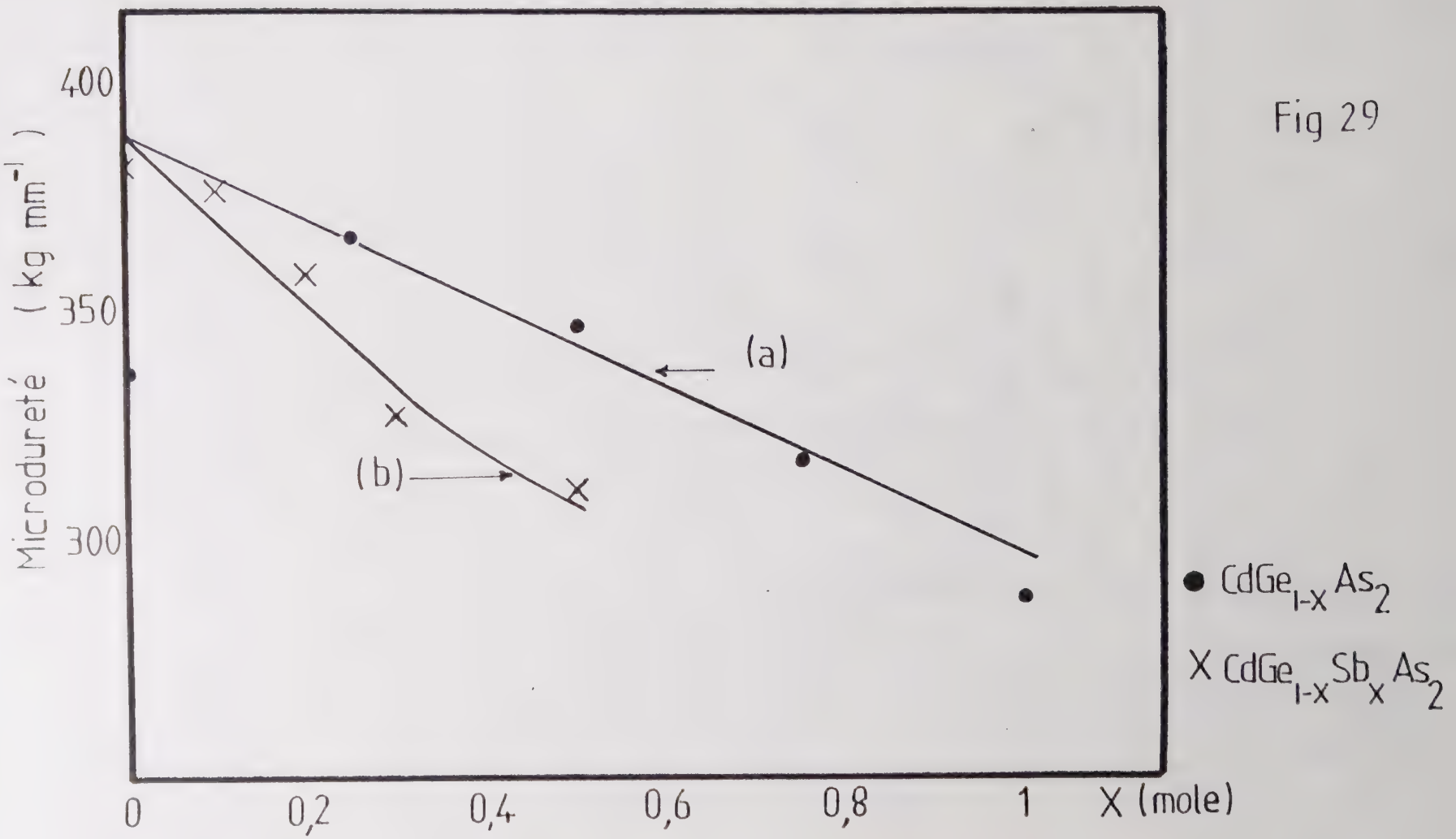

400
350
300
Microdureté (kg mm^{-1})
(a)
(b)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
X (mole)
● $CdGe_{1-x}As_2$
X $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$

Fig 29

III.4. La capacité calorifique des composés $CdGeAs_2$ et $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$.

Les expériences précédentes ont introduit la notion de liaisons faibles. Les résultats de la capacité calorifique ci-dessous font intervenir l'idée de rupture de ces liaisons permettant ainsi de les définir entièrement.

Pour étudier la chaleur spécifique C_p à pression constante, nous avons effectué des mesures en calorimétrie différentielle (Système Mettler TA2000). Nous avons porté les échantillons de la température ambiante jusqu'à la température de début de cristallisation avec une vitesse de chauffage de 10 deg.mn^{-1}. Les C_p du composé $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ (amorphe et cristallin) sont supérieures aux C_p du composé $CdGeAs_2$ (amorphe et cristallin) dans toute la gamme de température étudiée (Fig. 30). Ces résultats indiquent probablement que les atomes oscillent plus aisément dans l'échantillon contenant de l'antimoine que dans l'échantillon n'en contenant pas. Pour les deux composés, on observe que les chaleurs spécifiques de l'état amorphe sont égales à celles de l'état cristallin au-dessous de 100°C. Ce résultat suggère qu'à ces températures, la capacité calorifique serait due uniquement aux modes de vibration du réseau.

Au voisinage de T_g, on note que les C_p des échantillons amorphes présentent une décroissance, puis un pic. La capacité calorifique des verres As_2Se_3 mesurée en régime dynamique présente un comportement semblable [3] . Thornburg et al ont attribué ce phénomène à la relaxation. A la transition vitreuse, C_p augmente brutalement. Cette augmentation est causée probablement par l'introduction des modes de vibration supplémentaires dues à la rupture des liaisons.

On peut résumer les principales idées déduites de la transformation vitreuse de la manière suivante :

- Il est probable que la liaison Ge-As est plus rigide que les liaisons As-As et Sb-As
- plus les liaisons faibles sont lâches, plus le matériau peut être vitrifié facilement (Tableau 1) et plus la gamme des températures de transition vitreuse est basse (Fig. 28).

.../...

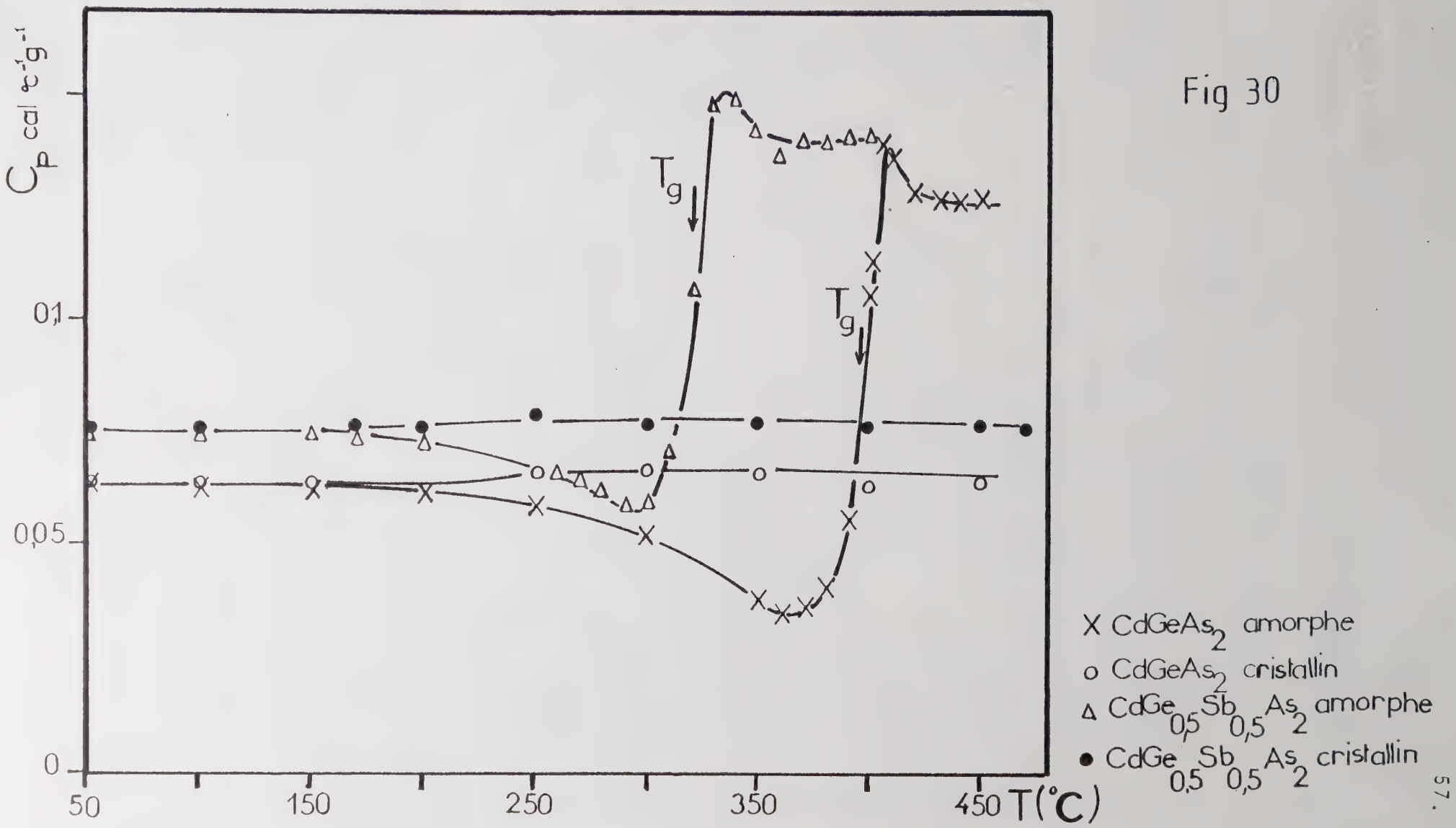

C_p cal $e^{-1}g^{-1}$
0,1
0,05
0
50
150
250
350
450
T(°C)
T_g
T_g
X $CdGeAs_2$ amorphe
o $CdGeAs_2$ cristallin
Δ $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ amorphe
• $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ cristallin

Fig 30

- la rupture de ces liaisons partiellement covalentes provoquerait l'augmentation brutale de la capacité calorifique du matériau.

III.5. La cristallisation.

Certain matériau amorphe ne possède pas de transformation vitreuse, en particulier les films de silicium ou de germanium obtenus par pulvérisation cathodique. Il est possible de caractériser l'état non-cristallin d'un tel matériau par des paramètres déduits à partir de la transformation de cristallisation. Donc, dans ce paragraphe, nous nous proposons de dégager, à partir des expériences de dévitrification, des paramètres caractéristiques indépendant du chauffage. Montrons sur le composé $CdGeAs_2$ que l'énergie d'activation de cristallisation E_c possède ce critère. Pour cette étude les échantillons $CdGeAs_2$ sont élaborés sous vide secondaire et trempés à partir de 950°C. L'analyse thermique différentielle est effectuée avec des vitesses comprises entre 1 degré mn^{-1} et 100 $deg.mn^{-1}$. A des régimes de chauffage q importants, $Ln(q/T_c^2)$ n'est plus linéaire avec l'inverse de la température de cristallisation T_c (Fig. 31). Le modèle de cinétique proposé au paragraphe I.2.2. rend bien compte de cette courbure de $Ln\ (q/T_c^2)$ avec une seule valeur de E_c. On peut vérifier l'hypothèse de l'influence de la germination sur la cristallisation en utilisant les résultats obtenus par Risbud sur le composé $CdGeAs_2$ vitreux [31]. Ainsi en prenant l'énergie d'activation de nucléation égale à 0,5 eV, on obtient pour T_c compris entre 700°K et 800°K ($1{,}25\ 10^{-3}\ K^{-1} < 1/T_c < 1{,}45\ 10^{-3}\ K^{-1}$) les inégalités suivantes :

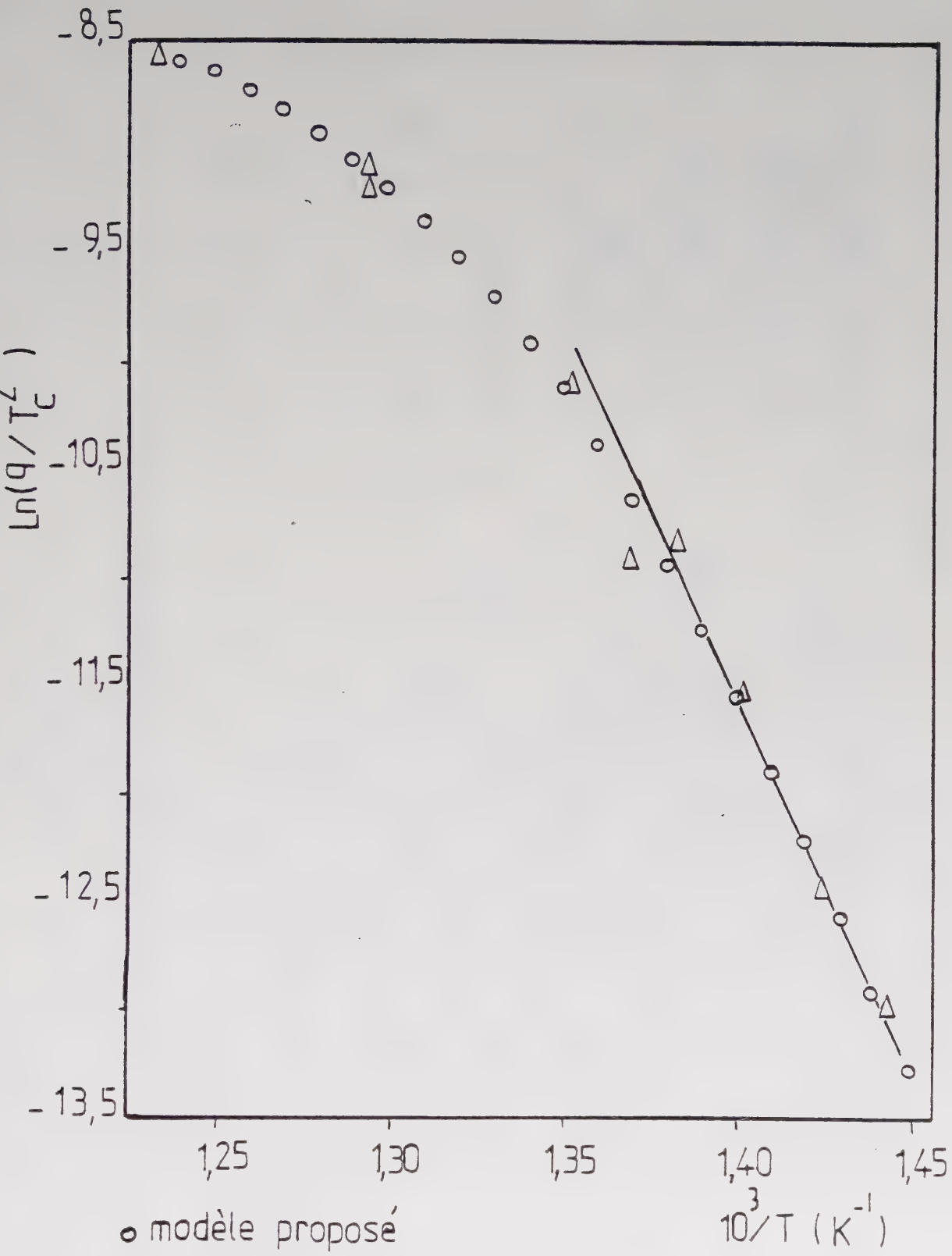
$$5{,}76\ 10^{14} \leqslant \frac{\exp \frac{E_c - E_n}{kT_c}}{\int_{300}^{T_c} \vartheta \exp\left(-\frac{E_n}{k\vartheta}\right) d\vartheta} \leqslant 5{,}16\ 10^{17}$$

(Les valeurs numériques de l'intégrale sont données en annexe).

D'après le modèle proposé, le produit $\alpha/\beta/\gamma$ n'est autre que le rapport

$$\frac{\exp \frac{E_c - E_n}{kT_c}}{\int_{300}^{T_c} \vartheta \exp\left(-\frac{E_n}{k\vartheta}\right) d\vartheta}$$

.../...



o modèle proposé

Δ expérience $CdGeAs_2$

_ droite de Kissinger

Fig 31

On pourra comparer le résultat expérimental du produit $\alpha|\beta|\gamma$ (Tableau 4) avec les inégalités obtenues précédemment.

Méthode de Kissinger	Méthode proposée			
E_c (eV)	E_c (eV)	β mn mol K^{-2}	γ $mn^{-1}mol^{-1}K^{-1}$	$\alpha\|\beta\|\gamma$ K^{-2}
2,92	2,88	$-2,86\ 10^{-5}$	$8,92\ 10^{16}$	$9,18\ 10^{16}$

Tableau (4)

La cinétique suggérée est contrôlée par une énergie d'activation de cristallisation E_c unique même lorsque $Ln\ (q/T_c^2)$ n'est plus linéaire avec $1/T_c$. Ainsi E_c est un paramètre indépendant du chauffage. Puisque la méthode proposée fournit une énergie similaire à celle obtenue avec la méthode de Kissinger (Tableau 4), cette dernière méthode permet d'atteindre donc l'énergie d'activation de cristallisation indépendante du chauffage pour des vitesses de montée en température suffisamment lentes.

Pour étudier l'influence de la composition sur la cristallisation nous proposons d'utiliser la méthode de Kissinger en raison des faits cités précédemment et à cause de la facilité de la mise en oeuvre de cette méthode. Les valeurs de l'énergie d'activation pour la dévitrification E_c des composés $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ déduites des courbes de la figure 32 sont regroupées dans le tableau 5. Dans ce même tableau, se trouve aussi le facteur de transformation $C(T_c)$ au sommet du pic de cristallisation, calculé selon l'expression :

$$C(T_c) = C_o \exp\left(-\frac{E_c}{k\ T_c}\right)$$

T_c étant la température au sommet du pic de cristallisation.

.../...

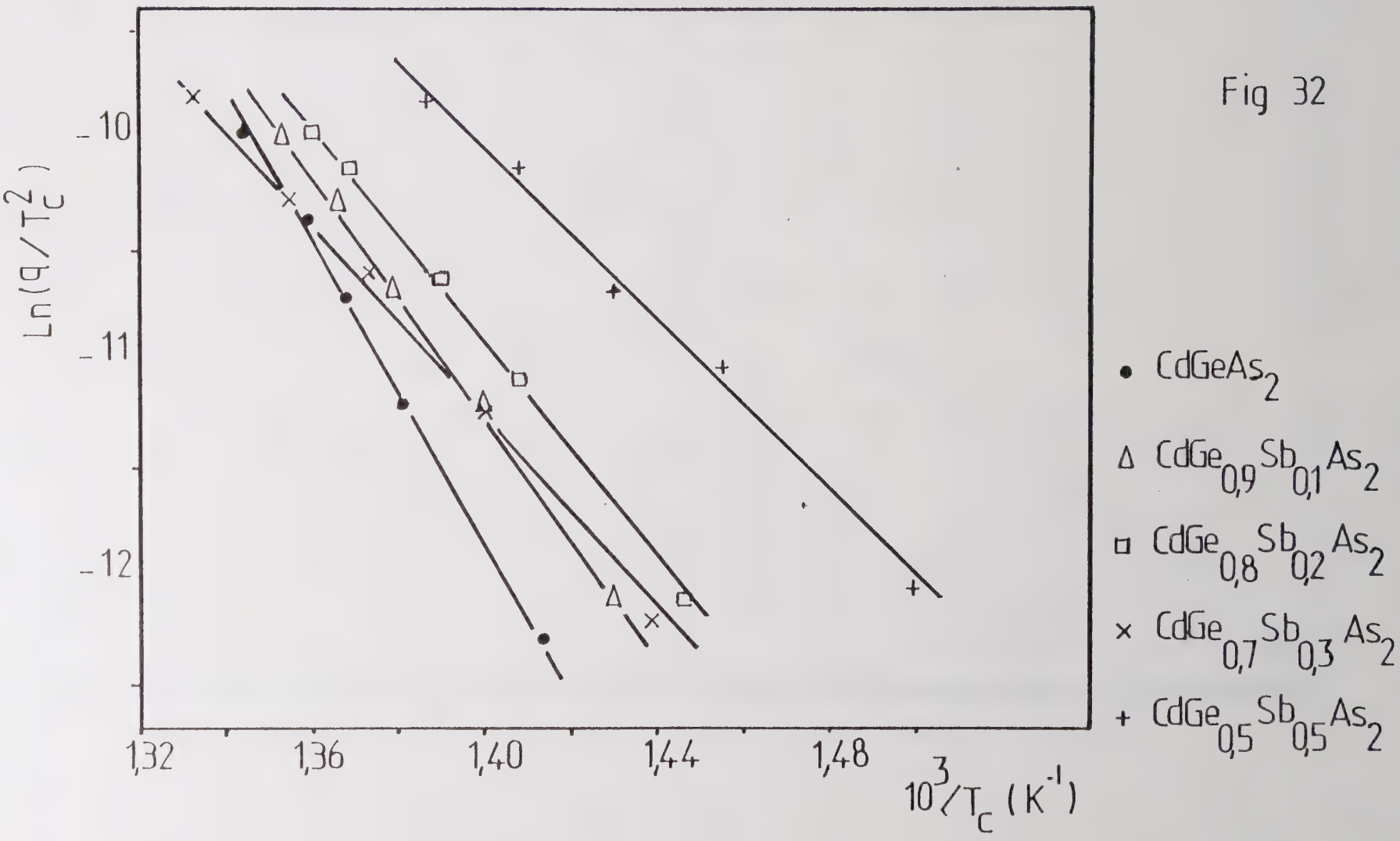

Ln(q/T_C^2)
-10
-11
-12
1,32
1,36
1,40
1,44
1,48
10^3/T_C (K^-1)
CdGeAs2
CdGe0,9Sb0,1As2
CdGe0,8Sb0,2As2
CdGe0,7Sb0,3As2
CdGe0,5Sb0,5As2

Fig 32

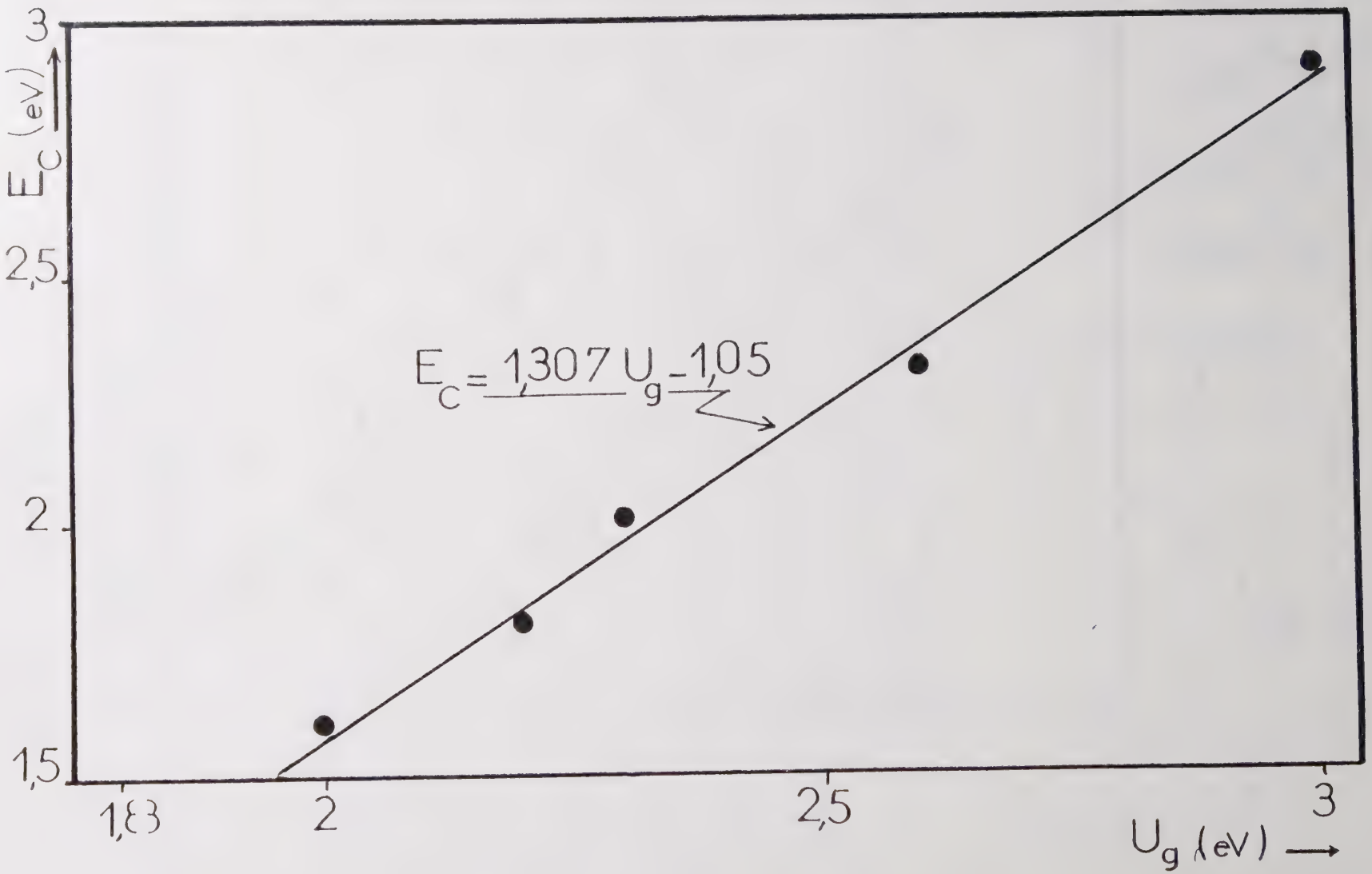


Fig 33

Composition	E_c (eV)	T_c °C	C_o sec^{-1}	$C(T_c)$ sec^{-1}
$CdGeAs_2$	2,92	452	$8\ 10^{18}$	$8,1\ 10^{-3}$
$CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$	2,3	444	$3,05\ 10^{14}$	$5,84\ 10^{-3}$
$CdGe_{0,8}Sb_{0,2}As_2$	2	438	$3,87\ 10^{12}$	$8,08\ 10^{-3}$
$CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$	1,8	440	$6,03\ 10^{10}$	$4,57\ 10^{-3}$
$CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$	1,6	416	$7,37\ 10^{9}$	$5,82\ 10^{-3}$

Tableau (5)

$C(T_c)$ et T_c sont obtenus par un chauffage de 8 deg mn^{-1}

Pour la composition $CdGeAs_2$, la valeur de E_c est en bon accord avec celle trouvée par Risbud [32]. L'augmentation de la teneur en antimoine a pour effet de diminuer la barrière de potentiel de cristallisation E_c. Parallèlement, le facteur pré-exponentiel C_o diminue de plusieurs décades en passant de la composition $CdGeAs_2$ à la composition $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$. Cependant, le coefficient de transformation $C(T_c)$ reste du même ordre de grandeur pour tous nos verres ($\sim 6\ 10^{-3} sec^{-1}$)
Comme la vitesse de dévitrification dX/dt est de la forme :

$$\frac{dX}{dt} = C(T)\ (1 - X)$$

X étant la fraction de matériau cristallisé.

La diminution de E_c ne permet donc pas de modifier la vitesse de cristallisation (puisque le facteur de transformation $C(T_c)$ reste pratiquement inchangé). La diminution de E_c semble provoquer un glissement de la gamme des températures de cristallisation vers les faibles valeurs (Tableau 5). L'existence d'une relation linéaire entre E_c et U_g (figure 33) suggère que la dévitrification dépend des liaisons faibles par l'intermédiaire des mécanismes de diffusion atomique, car selon Bartenev, U_g est aussi l'énergie d'autodiffusion des particules.

.../...

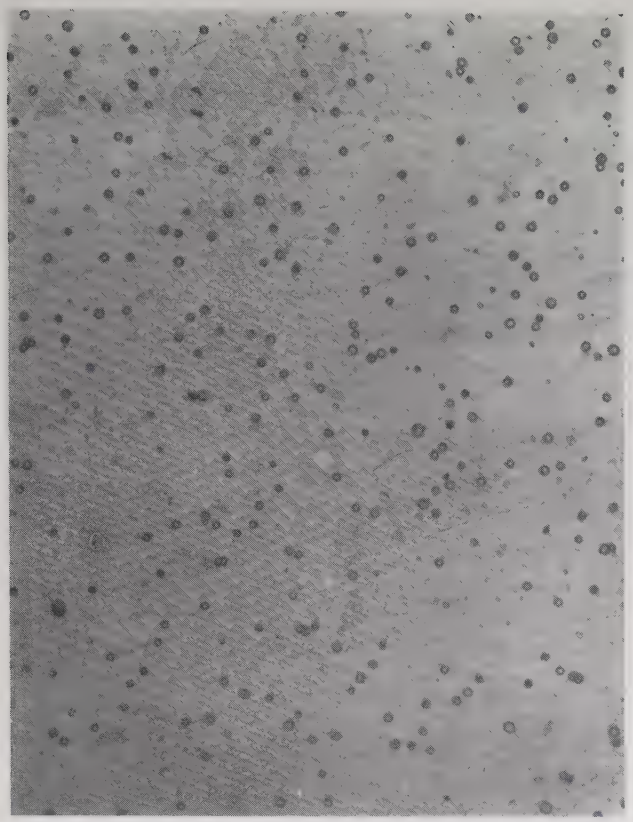
III.6. Etude de la cristallisation par analyse d'images.

L'analyse d'images permet la mesure directe de la fraction de matériau cristallisé et la vérification visuelle de l'influence de la montée en température sur la taille des germes. Ces expériences sont effectuées sur des échantillons $CdGeAs_2$ élaborés sous vide secondaire et trempés à partir de 950°C. L'analyse thermique différentielle effectuée à 3 deg mn^{-1} montre un pic de cristallisation qui débute à 425°C avec un maximum à 435°C. La rapidité de la cristallisation nécessite d'effectuer les recuits isothermes à une température inférieure à 425°C. Par ailleurs la position en température du pic de cristallisation dépend de la vitesse de chauffage comme le montrent les figures 27 et 28. Ces conditions conduisent à un choix de vitesse de chauffage unique jusqu'à la température de recuits isothermes. Les micrographies A , B , C , D montrent l'évolution de la structure de la matière pour différents temps de recuit lors d'un chauffage effectué à 3 deg mn^{-1} jusqu'à la température isotherme 410°C.

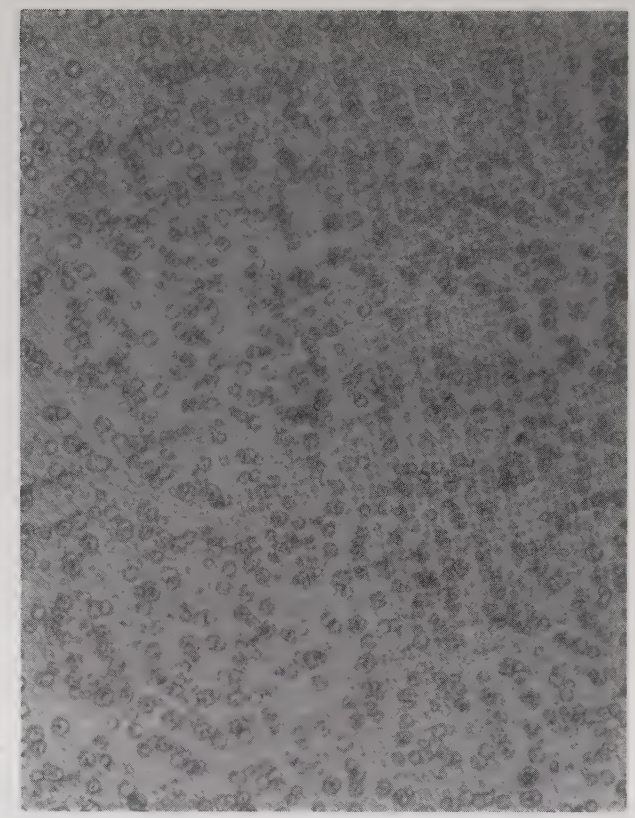
a) Mise en évidence de l'influence de la montée en température sur la germination.

Nous vérifions l'influence de la montée en température sur le nombre et la taille des germes en portant deux échantillons à la même température d'isotherme (410°C) avec deux vitesses de chauffage différentes : 3 deg mn^{-1} et 20 deg mn^{-1}. La durée du recuit est de 10 minutes. La figure 34 montre la distribution de taille des germes pour ces deux vitesses de montée en température (les méthodes permettant d'obtenir, à partir des quantités par unité de surface, des valeurs par unité de volume seront exposées en annexe). On constate que la surface du pic qui représente le nombre total des précipités est plus grande à 3 deg mn^{-1} qu'à 20 deg mn^{-1}. Le tableau 6 et les micrographies E, F permettent de comparer les résultats pour ces 2 régimes de chauffage.

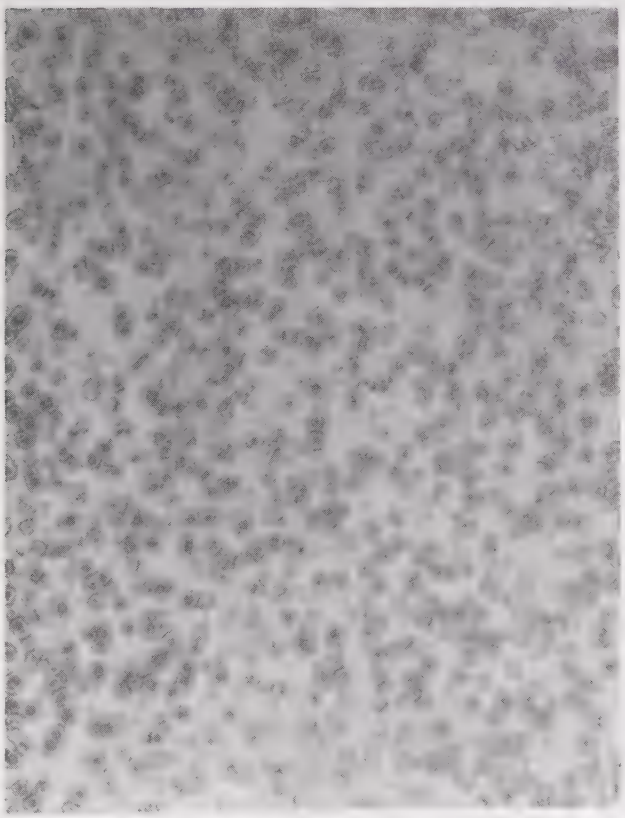
.../...



Micrographie A
après 3 mn d'isotherme à 410°C
Grossissement 700 | 2% cristallites



Micrographie B
après 5 mn d'isotherme à 410°C
Grossissement 700 | 17% cristallites



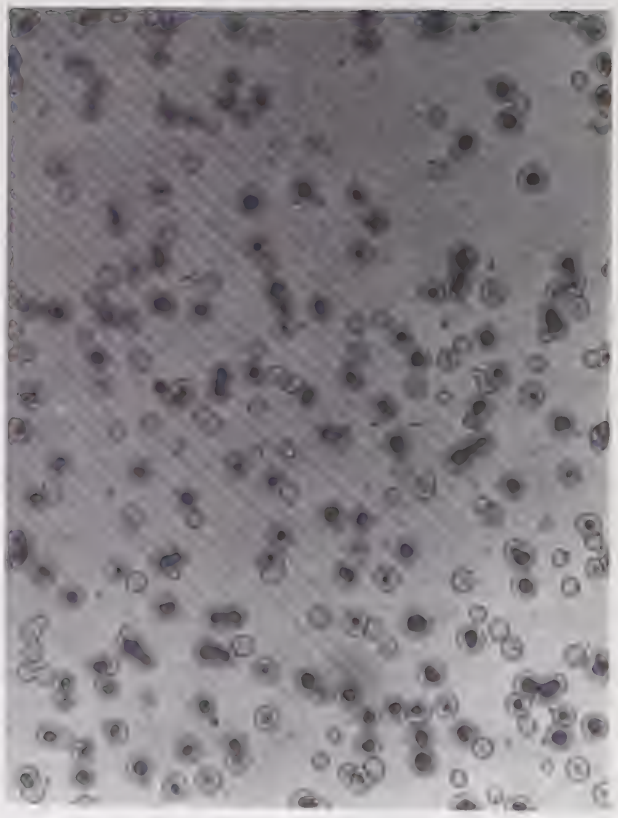
Micrographie C
après 10 mn d'isotherme à 410°C
Grossissement 700 | 33% cristallites

Micrographie D
après 45 mn d'isotherme à 410°C
Grossissement 700 | 80% cristallites

Température de recuit 410°C
Durée de recuit : 10 mn
Attaque métallographique : 1 mn
Grossissement 700

Micrographie E

Vitesse de chauffage : 3 deg.mn^{-1}



Micrographie F

Vitesse de chauffage : 20 deg.mn^{-1}

Vitesse de chauffage	3 deg mn^{-1}	20 deg mn^{-1}
Nombre total de germes par unité de volume N	$3,4\ 10^{9}\ cm^{-3}$	$7,7\ 10^{8}\ cm^{-3}$
Diamètre moyen	3 µm	4,5 µm
Fraction volumique de matériau cristallisé X	33 %	7,5 %

Tableau (6) - Caractéristiques des précipités cristallins dans 2 échantillons $CdGeAs_2$ amorphes recuits à 410°C pendant 10 mn avec deux régimes différents de mise à la température d'isotherme.

Selon le modèle proposé au paragraphe I.3.2., le nombre de germes dépend de la vitesse de chauffage q par l'expression

$$N(T) = \frac{R\ (T)}{q}$$

R(T) est un coefficient de proportionnalité qui ne dépend que de la température T. Dans cette expérience T est égale à 410°C, par conséquent R(T) est le même pour les 2 régimes de chauffage. D'où :

$$N \propto \frac{1}{q}$$

Donc

$$\frac{N(3\ \text{deg mn}^{-1})}{N\ (20\ \text{deg mn}^{-1})} = \frac{20}{3} = 6,6$$

Expérimentalement (Tableau 6), on a :

$$\frac{N(3\ \text{deg mn}^{-1})}{N\ (20\ \text{deg mn}^{-1})} = \frac{3,4\ 10^{9}}{7,7\ 10^{8}} = 4,4$$

On peut attribuer l'écart de valeur entre la théorie et l'expérience à l'erreur de mesure commise sur la vitesse de chauffage. En effet, pour des régimes de montée en température de 4 deg mn^{-1} et 18 deg mn^{-1}, on a :

$$\frac{N(4\ \text{deg mn}^{-1})}{N(18\ \text{deg mn}^{-1})} = \frac{18}{4} = 4,5$$

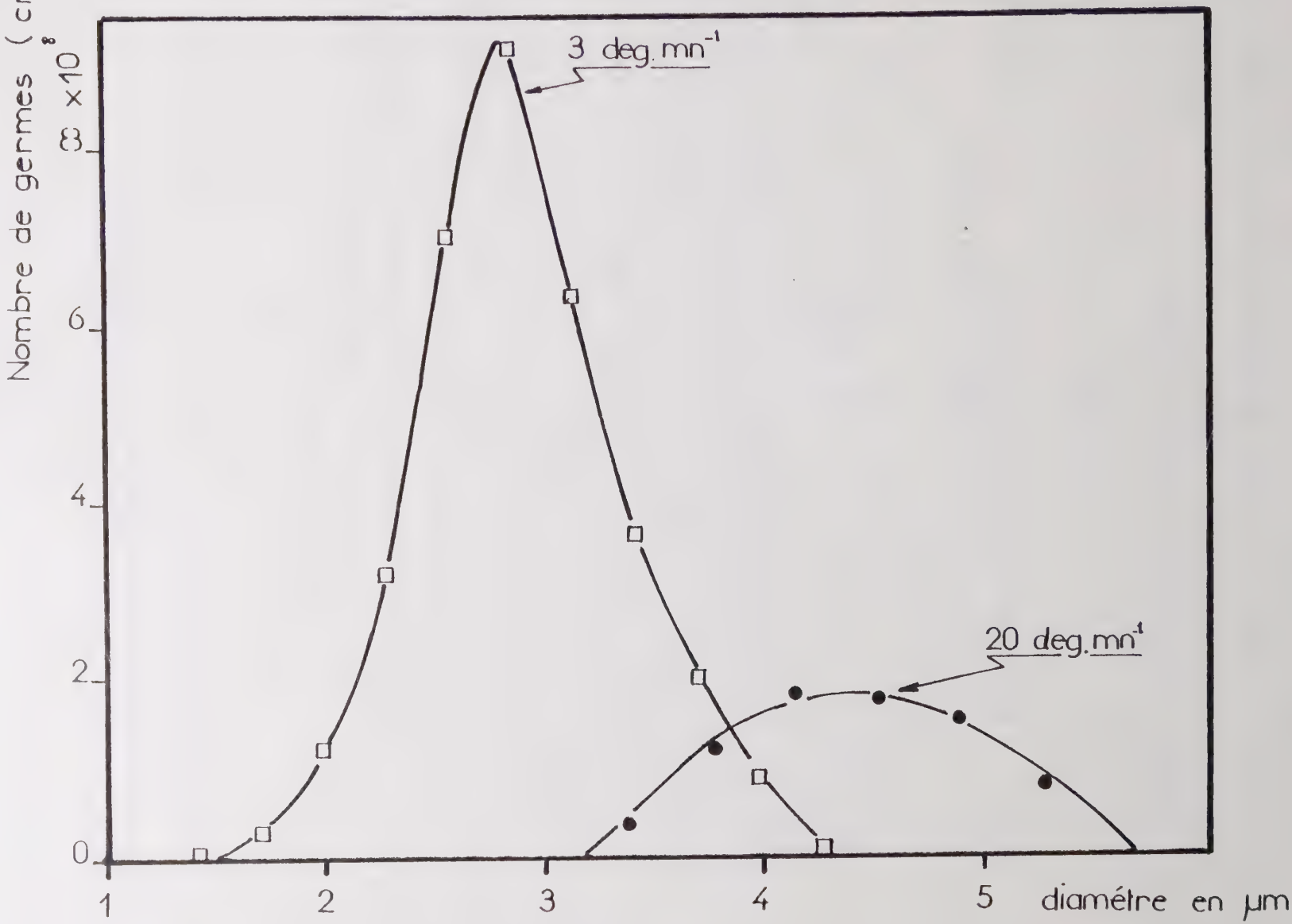
b) Mise en évidence de l'influence de la germination sur la cristallisation - Proportionnalité entre le facteur de fréquence C_o et le nombre de germes.

Pour des vitesses suffisamment faibles, l'expression $\text{Ln}\ (q/T_c^2)$ du modèle proposé au paragraphe I.3.2. est équivalente à :

$$\text{Ln}\ \frac{q}{T_c^2} = -\frac{\alpha}{T_c} + \text{Ln}\ \gamma$$

α et γ sont des constantes. .../...

Fig 34 _ Distribution volumique des germes dans 2 échantillons $CdGeAs_2$ recuits à 410 °C pendant 10 mn à 2 vitesses de montée en température



A ces régimes de montée en température, la méthode proposée rejoint la méthode de Kissinger, soit :

$$-\frac{\alpha}{T_c} + \mathrm{Ln}\,\gamma = -\frac{E_c}{kT_c} + \mathrm{Ln}\left(\frac{k}{E_c}\,Co\right)$$

d'où

$$\gamma \sim \frac{k}{E_c}\,Co$$

selon le paragraphe I.3.2., on a aussi :

$$\gamma \sim \frac{k}{E_c}\,N(T_c)C_c\,\left|-f'(x_c)\right|$$

$N(T_c)$ étant le nombre de germes

k , E_c , C_c , $f'(x_c)$ sont des constantes

donc, finalement :

$$C_o \propto N(T_c) \qquad (33)$$

Ce résultat confirme la proposition de Thornburg et Johnson. En effet, dans les expériences de vieillissement du composé As_2Se_3 [3] , Thornburg et Johnson, en mesurant l'énergie E_c et le facteur de fréquence C_o selon la méthode de Kissinger, ont observé que le facteur C_o du verre juste après élaboration est légèrement plus faible que celui du verre vieilli tandis que E_c reste le même. Ils attribuent l'accroissement de C_o à une augmentation du nombre de nucléides. La proportionnalité entre C_o et $N(T)$ permet en outre de vérifier l'influence du nombre de germes sur la fraction du matériau cristallisée.

En effet, considérons l'équation (18). L'intégration de cette équation, dans le cas d'une transformation de premier ordre, aboutit à l'expression suivante :

$$1 - X = \exp\left\{-\left[Co\,\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)\right]t\right\} \qquad (34)$$

Ceci pour un chauffage de 3 deg mn^{-1}.

.../...

Pour un chauffage de 20 deg mn^{-1}, on obtient :

$$1 - X' = \exp \left\{ - \left[C'_o \exp \left(- \frac{E_c}{kT} \right) \right] t \right\}$$

avec $C'_o \propto N'(T)$

Dans le cas d'un chauffage à 3 deg mn^{-1}, on a : $Co \propto N(T)$

d'où $$\frac{C_o}{C'_o} = \frac{N(T)}{N'(T)}$$

soit $$C'_o = \frac{N'(T)}{N(T)} C_o$$

Finalement

$$1 - X' = \exp \left\{ - \left[\frac{N'(T)}{N(T)} C_o \exp \left(- \frac{E_c}{kT} \right) \right] t \right\}$$

Dans ces expériences T est égale à 683°K (soit 410°C). A faible vitesse de chauffage, on peut supposer que le nombre de germes ne varie pratiquement pas, c'est à dire que C_o obtenu à 3 deg mn^{-1} est égal à celui obtenu à 10 deg mn^{-1}. Dans ces conditions les valeurs de C_o , E_c , $N(T)$, $N'(T)$ des tableaux 5 et 6 permettent d'obtenir la valeur X' par le calcul. Ainsi pour :

$$\frac{N'(T)}{N(T)} = \frac{7,7\ 10^8}{3,4\ 10^9} \sim 0,226$$

et $E_c \sim 2,9$ eV ; $C_o \sim 4,8\ 10^{20}\ mn^{-1}$; $t \sim 10$ mn.

On obtient : $X' = 8,1\ \%$

On pourra comparer cette valeur avec celle du tableau 6 obtenue par des expériences de stéréologie.

DEUXIEME PARTIE

Dans la partie précédente, nous avons montré que la vitesse de chauffage en analyse thermique différentielle est un paramètre important dans la cinétique de cristallisation en régime dynamique. On a vu qu'il est possible cependant de déduire de ces expériences des coefficients indépendants du régime de montée en température pour caractériser l'état vitreux. Nous avons vu aussi qu'à la transition vitreuse l'énergie d'activation de relaxation U_g diminue lorsque le taux d'antimoine augmente. La relation linéaire entre U_g et l'énergie d'activation de cristallisation E_c indique probablement que la transformation à la température de transition vitreuse T_g a une influence sur la dévitrification.

Dans cette partie, nous verrons une possibilité d'explication du phénomène de commutation par les mécanismes de relaxation à T_g. Mais avant d'examiner les caractéristiques des dispositifs de commutation en fonction des paramètres thermiques, nous rappelons au préalable les propriétés de transport électronique dans les matériaux $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ amorphes. Puis nous discutons la corrélation des propriétés de commutation en fonction des caractéristiques électriques.

Dans l'immédiat, nous présentons brièvement quelques notions théoriques nécessaires à l'analyse des résultats expérimentaux.

CHAPITRE I. RAPPELS THEORIQUES.

I.1. Phénomène de transport électrique dans un milieu biphasique.

On peut expliquer le comportement de la conductivité électrique d'un milieu à deux phases (phase conductrice phase isolante, phase cristalline, phase amorphe) soit par la théorie de Landauer soit par la théorie de percolation.

I.1.1. Modèle de Landauer [32]

Selon ce modèle, la présence des germes cristallins dans une matrice amorphe ne modifie pas les champs locaux : le champ électrique E_a de la matrice a la même valeur que le champ électrique E_c à l'intérieur des précipités cristallins. Lorsqu'on applique une différence de potentiel à l'échantillon, la présence des germes a pour effet de polariser la matière. L'interaction entre la matrice et les germes s'effectue par l'intermédiaire de cette polarisation. Et la densité des porteurs ainsi que leur mobilité à travers le solide dépend de l'influence réciproque de ces moments dipolaires.

En effet, soient σ la conductivité effective du milieu, σ_c la conductivité des cristallites et σ_a la conductivité de la matrice amorphe, en présence d'un champ électrique E, chaque cristallite a pour moment dipolaire p_c :

$$p_c = E\, a^3 \, (\sigma_c - \sigma) \,/\, (\sigma_c + 2\sigma)$$

En conséquence, dans le volume unitaire, la polarisation P_c engendrée par N cristallites est :

$$\begin{aligned} P_c &= N\, p_c \\ &= N a^3 E \,(\sigma_c - \sigma) \,/\, (\sigma_c + 2\sigma) \\ &= x_c E \,(\sigma_c - \sigma) \,/\, (\sigma_c + 2\sigma) \end{aligned}$$

.../...

x_c étant la quantité de matériau cristallisé.

Ces moments induisent dans la matrice amorphe une polarisation P_a égale à :

$$P_a = x_a \, E \, (\sigma_a - \sigma) \, / \, (\sigma_a + 2\sigma)$$

x_a étant le taux de matériau amorphe.

On sait que : $\operatorname{div} E = - 4\pi \operatorname{div} P$

d'où $E_a - E_c = - 4\pi (P_a + P_c)$

Comme le champ local ne varie pas :

$$E_a = E_c$$

l'interaction entre la phase cristallisée et la phase amorphe se traduit donc par l'équation :

$$P_a + P_c = 0$$

d'où

$$\left[x_a \, (\sigma_a - \sigma) \, / \, (\sigma_a + 2\sigma)\right] + \left[x_c \, (\sigma_c - \sigma) \, / \, (\sigma_c + 2\sigma)\right] = 0$$

La résolution de cette équation permet d'obtenir :

$$\sigma = \frac{1}{4} \left\{ (3x_c - 1)\sigma_c + (3x_a - 1)\sigma_a + \sqrt{\left[(3x_c - 1)\sigma_c + (3x_a - 1)\sigma_a\right]^2 + 8\,\sigma_a\,\sigma_c} \right\} \quad (53)$$

Comme $x_a + x_c = 1$, en prenant la quantité x_c de matériau cristallisé par unité de volume égale à X, la relation (53) devient :

$$= \frac{1}{4} \left\{ (3X - 1)\sigma_c + (2 - 3X)\sigma_a + \sqrt{\left[(3X - 1)\sigma_c + (2 - 3X)\sigma_a\right]^2 + 8\,\sigma_a\,\sigma_c} \right\} \quad (54)$$

Bien que ce modèle soit basé sur des processus électriques, la conduction électronique dans un milieu biphasique semble néanmoins faire partie d'un phénomène plus général, traité par la théorie de percolation.

.../...

I.1.2. Modèle de percolation appliqué aux phénomènes de conduction électrique [36] [34] [35].

La percolation est l'étude de la communication à grande distance dans un milieu donné, suivant le nombre d'objets ou de liaisons disponibles. On peut décrire la propagation des épidémies ou la propagation des idées par la théorie de percolation [34]. Par exemple, prenons le cas d'un individu sain et d'un individu possédant une maladie contagieuse. Lorsque l'individu sain rencontre l'individu malade, le premier devient lui-même malade. Dans ce phénomène, il existe un taux critique d'individus malades à partir duquel la maladie traverse tout le pays. Prenons un autre exemple, considérons un réseau de télécommunications. Lorsqu'une ligne téléphonique est présente entre deux villes, ces villes peuvent communiquer. Il existe un pourcentage seuil de lignes pour qu'un message envoyé d'un point extrême du pays parvienne à l'autre extrêmité. Ces exemples montrent que le concept de percolation renferme la notion de seuil de transition entre les régimes de communication et non-communication. On distingue deux types de percolation : la percolation par sites et la percolation par liaison.

a) Dans la percolation par sites, l'information ne peut passer que par l'existence du site (la maladie ne peut se propager que par la présence du malade).

b) Dans la percolation par liaisons, l'information ne peut passer que par l'existence de la liaison (le message ne peut être transmis que par la présence de la ligne téléphonique).

D'après Gurland [37] , la matrice amorphe contenant des germes cristallins distribués au hasard peut être ramenée à un réseau équivalent de sites et de liaisons disposés de manière périodique (Fig. 35).

Les principaux réseaux équivalents utilisés sont de structures cubiques : simple, centré et face centrés.

Examinons d'abord la conduction électrique selon la percolation par liaisons

.../...

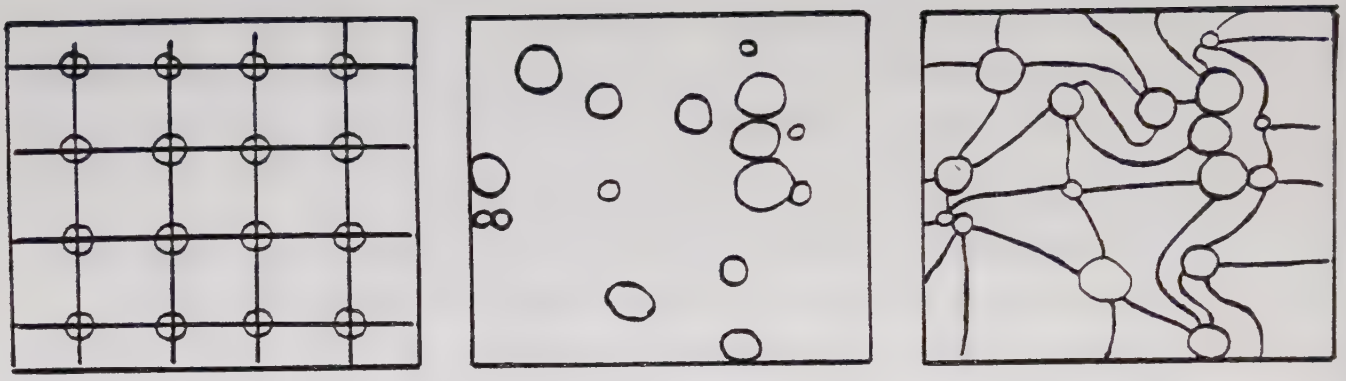


Fig.(35) - Superposition du réseau de connection sur la microstructure de dispersion.

(a) réseau régulier de sites et de liaisons

(b) Microstructure de la dispersion des cristallites

(c) Surimposition du réseau déformé sur la microstructure.

Selon le schéma (35c), on constate que la probabilité de véhiculer l'information par la structure vraie (35b) est équivalente à celle proposée par la structure (35a).

.../...

I.1.2.1. Modèle de percolation par liaisons [38]

Dans ce cas, l'échantillon est représenté par un réseau de conductance σ (conductivité effective du solide), σ_a (conductivité de la matrice amorphe) et σ_c (conductivité du matériau cristallin) - Figure 36.

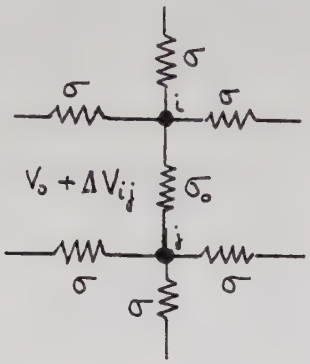


Fig. (36)

Dans la Figure 36, σ_0 représente σ_a ou σ_c. Dans ce réseau équivalent, la d.d.p. aux bornes des conductances σ a pour valeur V_0. La tension aux bornes des conductances σ_a et σ_c fluctue d'une quantité $\pm \Delta V_{ij}$ autour de V_0. En écrivant que le nombre total des $\pm \Delta V_{ij}$ est nul, puisque la tension appliquée à l'échantillon est toujours la même quel que soit le taux de matériau cristallin contenu dans le solide, on obtient :

$$\sigma = \frac{\sigma_c\left(\frac{1}{2} Z\, p-1\right) + \sigma_a\left[\frac{1}{2} Z(1-p)-1\right] + \sqrt{\left\{\sigma_c\left(\frac{1}{2} Z-1\right)+ \sigma_a\left[\frac{1}{2} Z(1-p)-1\right]\right\}^2 + 2(Z-2)\sigma_a\,\sigma_c}}{4}$$

p étant la probabilité d'existence des conductances σ_c

Z le nombre de liaisons (de conductances) partant de chaque site.

Dans le cas d'un réseau cubique simple, Z est égal à 6 , σ devient

$$\sigma = \frac{\sigma_a(2 - 3p) + \sigma_c(3p - 1) + \sqrt{\left[\sigma_a(2 - 3p) + \sigma_c(3p - 1)\right]^2 + 8\sigma_a\sigma_c}}{4} \quad (55)$$

.../...

En comparant cette expression avec la relation (54), il découle que la fraction de matériau cristallisé x n'est autre que la probabilité p. Ainsi la probabilité critique p_c pour laquelle l'échantillon devient conducteur, est aussi le taux critique de matériau cristallin.

I.1.2.2. Modèle de percolation par sites [39]

Selon cette conception, les électrons de conduction sont localisés dans des sites présents (ou "conducteurs"). Lorssque ces sites se trouvent à des distances suffisamment proches l'une de l'autre, les électrons peuvent passer d'un noeud au noeud voisin. Et en première approximation, on écrit que la conductivité électrique σ de l'échantillon est proportionnelle à la fraction P(p) de "sites conducteurs" contenus dans le plus grand des amas p étant la fraction totale des sites présents ;

$$\sigma \propto \mu(p)\ P(p)$$

μ étant la mobilité des électrons.

En posant σ égale à :

$$\sigma = D(p)\ P(p)$$

Kirpatrick a montré que D(p) est proportionnel à :

$$D(p) \propto (p-p_c)^{1,1}$$

P_c étant le taux minimum de sites occupés pour que l'électron puisse passer d'un site permis à un autre.

Et il suggère que P(p) est de la forme :

$$P(p) \propto (p-p_c)^t$$

d'où $$\sigma(p) = \sigma_0\ (p - p_c)^n \qquad (56)$$

avec $$n = t + 1,1$$

t et σ_0 étant des constantes.

.../...

Puisque p est le taux de sites occupés par les électrons de conduction, et X la fraction de matériau cristallisé c'est à dire la fraction de matériau qui contient une densité d'électrons de conduction importante, il en résulte qu'il y a identité entre p et X.

En général le taux critique X_c à partir duquel l'échantillon devient conducteur varie entre 0,19 et 0,31 tandis que la valeur t est comprise entre 0 et 0,5 (soit $1,1 \leqslant n \leqslant 1,6$).

I.2. Le phénomène de commutation.

Le claquage d'un isolant sous l'effet d'un champ électrique intense est un phénomène général. Dans la plupart des cas, le matériau est détruit par fusion ou décomposition de la matière. Cependant, certains semi-conducteurs amorphes présentent un claquage non détruit. La raison en est la suivante : lors du claquage, le flux des électrons serait confiné dans un filament où la densité du courant devrait être extrêmement importante. Le matériau dans la région du filament peut rester intact seulement quand le passage de courant ne provoque pas un dégagement excessif de chaleur. Cela est possible lorsque la conductance du filament augmente instantanément.

Le dispositif de claquage est constitué par deux électrodes métalliques reliées à un matériau semi-conducteur amorphe (Fig. 37).

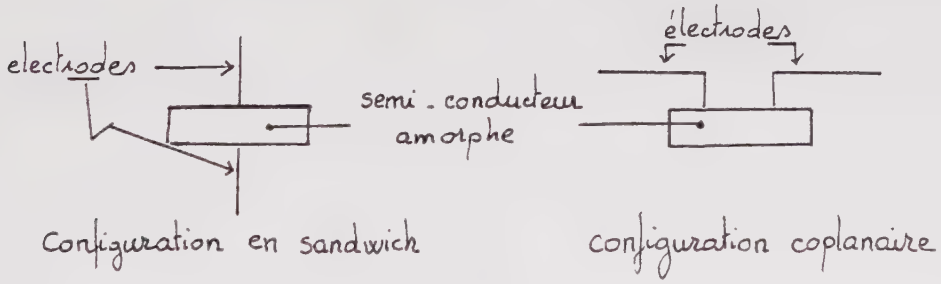


Figure 37

On distingue deux types de commutation : la commutation à seuil, et la commutation à mémoire. Dans la commutation à seuil,

.../...

lorsque la tension aux bornes des électrodes atteint une valeur critique V_t la résistance électrique du dispositif diminue de plusieurs facteurs dix. Et lorsque le courant est inférieur à une valeur critique I_H le dispositif retourne à son état de haute résistivité électrique initiale.

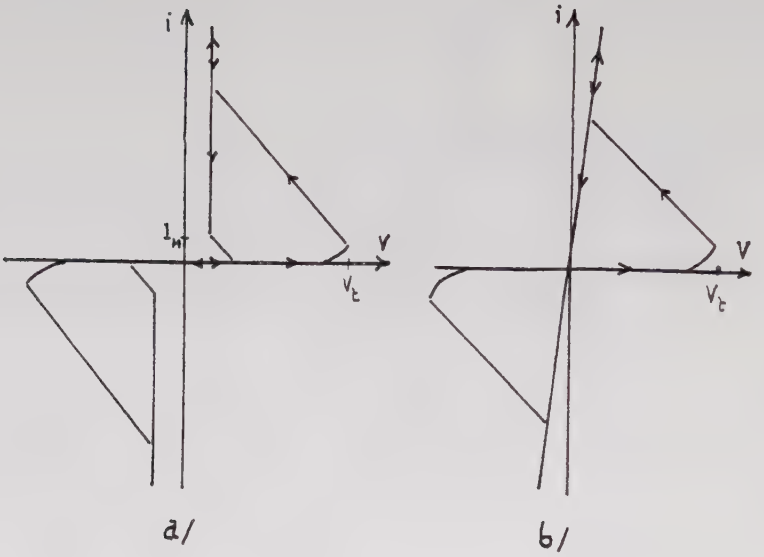


Fig. 38 - Caractéristique I(V)

a) Caractéristique d'un dispositif de commutation à seuil.
b) Caractéristique d'un dispositif de commutation à mémoire.

.../...

En ce qui concerne la commutation à mémoire, le mode de basculement est identique au cas précédent. Par contre, le dispositif garde son état conducteur après commutation même si le courant est nul. L'état de haute résistivité peut être rétabli par une impulsion de courant de courte durée.

Ces deux types de commutation possèdent des caractéristiques I , V symétriques (Fig. 38). En général pour la commutation à seuil, on choisit un verre ne possédant pas de température de cristallisation tandis que pour la commutation à mémoire, on prend un verre ayant une température de dévitrification très inférieure au point de fusion.

Diverses théories ont été proposées pour expliquer la nature de la commutation dans ces verres semi-conducteurs amorphes. Nous présentons ci-dessous le modèle électronique. Ce modèle permet d'expliquer les commutations à seuil stables.

Modèle électronique [40]

Selon ce modèle, la présence des pièges donne naissance à l'existence de charges d'espace près des électrodes. Avant la commutation, ces charges limitent la diffusion des porteurs à travers l'échantillon, d'où faible conductivité du dispositif. Au fur et à mesure que le champ appliqué augmente, les porteurs injectés vont combler tous les pièges de semi-conducteur. Lorsque tous les pièges sont saturés, la recombinaison des porteurs est favorisée, entraînant une diminution des charges d'espaces près des électrodes. Par conséquent, l'injection des porteurs est plus aisée. Le matériau devient conducteur. L'état de faible résistivité électrique est maintenu si la densité de courant est suffisante pour entretenir la saturation des pièges. Lorsque le courant est au-dessous d'une certaine valeur I_H, les pièges redeviennent vides et le dispositif reprend son état résistant. Cette commutation est possible dans les semi-conducteurs amorphes car dans ces matériaux la densité des pièges des électrons est approximativement égale à celle des trous.

.../...

CHAPITRE II. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

II.1. Rappel des résultats électriques des composés $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ [41]

Les figures 39 et 40 représentent les variations du logarithme de la conductivité électrique σ et du pouvoir thermoélectrique α en fonction de 1/T. Pour les alliages contenant de l'antimoine, le logarithme de σ en fonction de 1/T présente deux pentes : la pente aux basses températures est plus petite que celle aux hautes températures. Cette conductivité suit une loi de la forme :

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right)$$

T étant la température absolue
C est une constante.

E_σ est l'énergie d'activation électronique.
k la constante de Boltzmann.

Le tableau (7) regroupe les valeurs de ces paramètres déduits de la figure 39 pour la partie des courbes correspondant aux hautes températures ($T > 100°C$).

Tableau (7)

Composés	E_σ (eV)	E_α (eV)	C_o ($^{-1}cm^{-1}$)	$b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$	$\frac{\gamma}{k}$
$CdGeAs_2$	0,6	0,55	$2,3 \times 10^4$		4,24
$CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$	0,58	0,4	$2,2 \times 10^4$	5,4	4,3
$CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$	0,55	0,3	2×10^4	3,4	4,19
$CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$	0,5	0,25	$1,2 \times 10^4$	3	3,76

(C_o étant la constante préexponentielle C aux hautes températures).

.../...

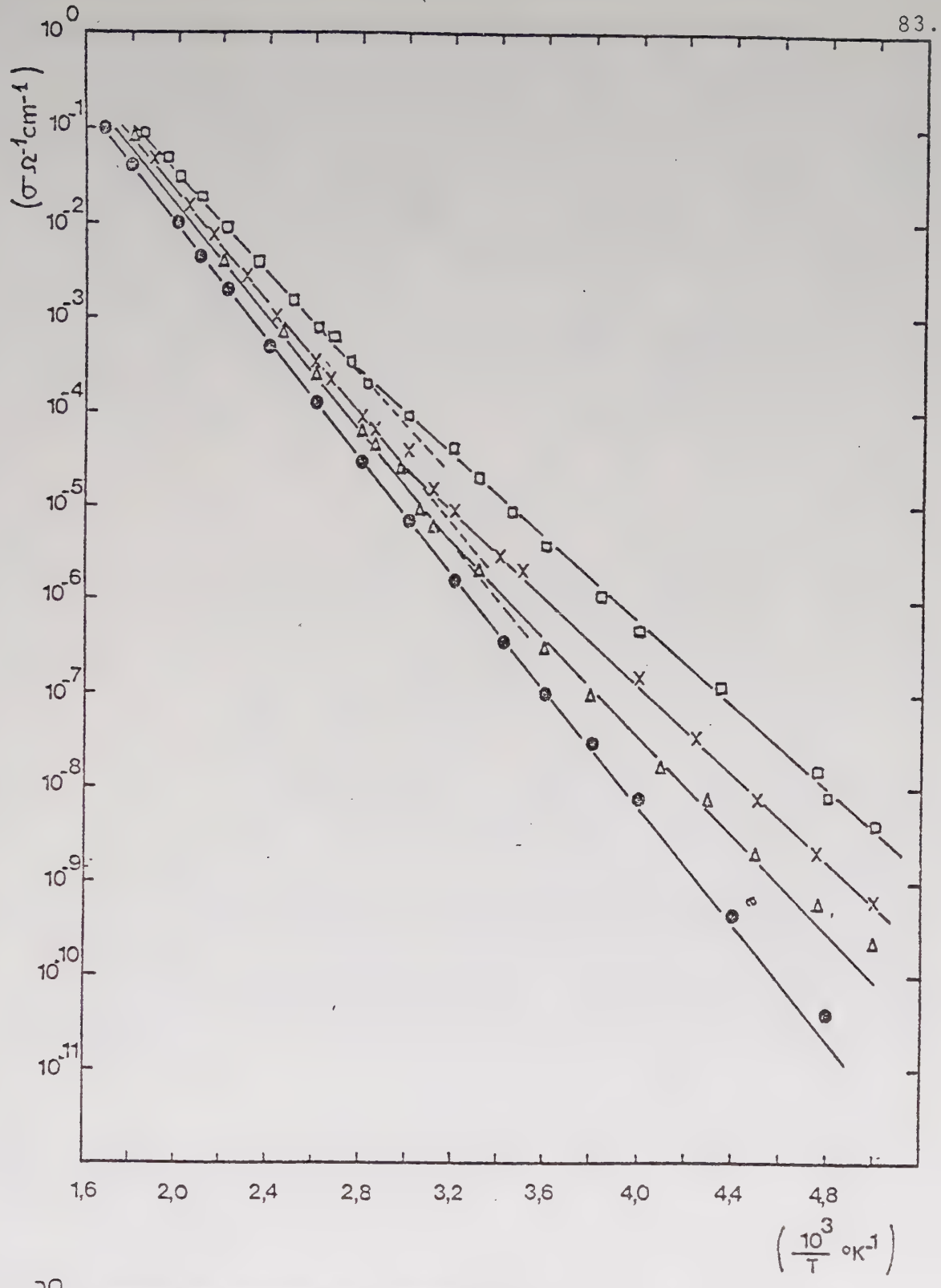
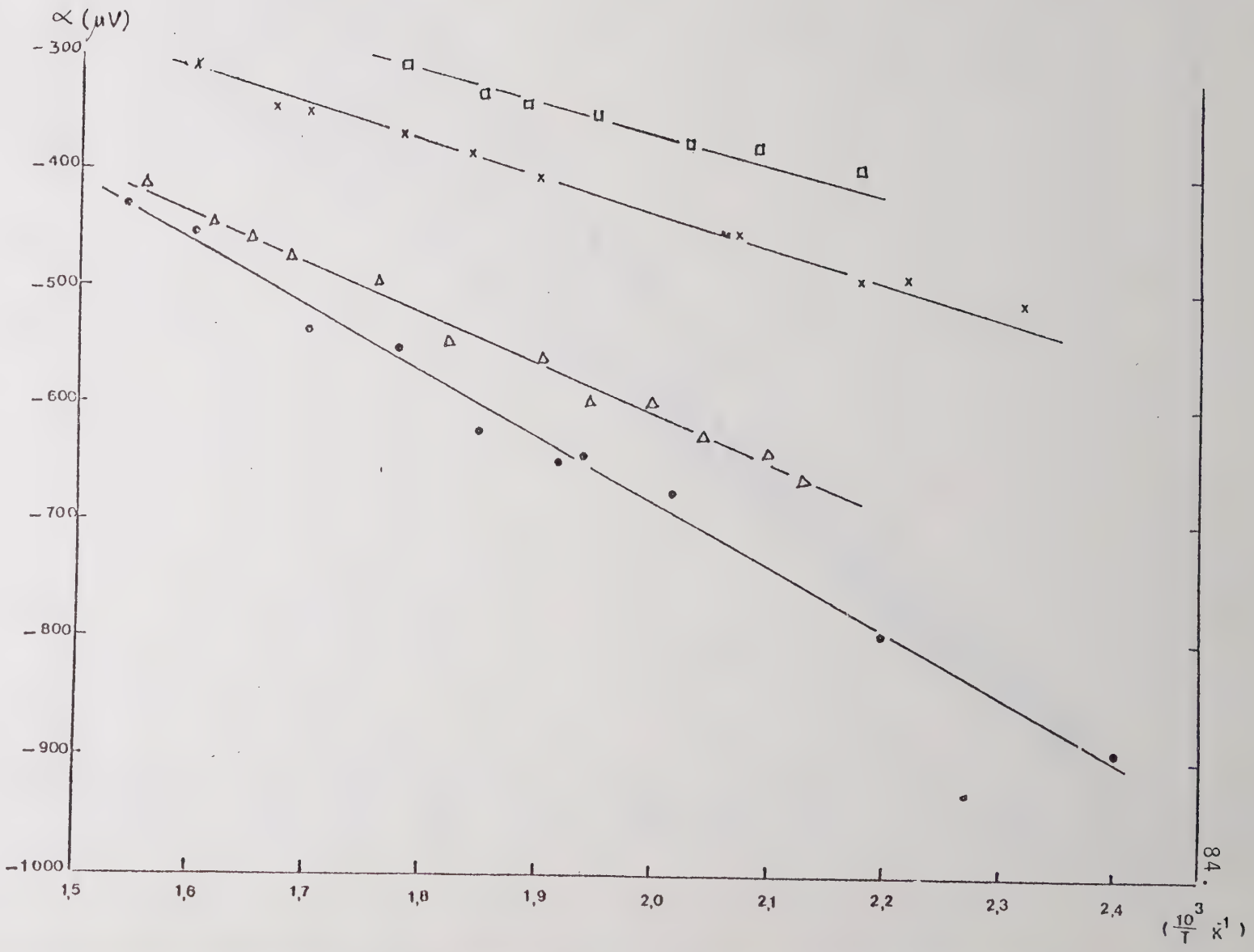


Fig. 39. Conductivité électrique des composés Cd Ge_{1-x} Sb_x As_2 en fonction de la température

- ● Cd Ge As_2
- Δ Cd $Ge_{0.9}$ $Sb_{0.1}$ As_2
- X Cd $Ge_{0.7}$ $Sb_{0.3}$ As_2
- □ Cd $Ge_{0.5}$ $Sb_{0.5}$ As_2

FIG. 40 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES COMPOSES $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$

- o $CdGeAs_2$
- Δ $CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$
- x $CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$
- □ $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$



Les valeurs C et E_σ obtenues pour le verre $CdGeAs_2$ sont en bon accord avec celles de Callerts et al [43] [42] . Pour tous les composés, C est de l'ordre de $10^4\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Selon le modèle de Mott et Davis [44], ce résultat indique une conduction par les porteurs excités dans les états étendus, et que E_σ représente le demi gap de mobilité $E_g/2$.

Le tableau (8) montre qu'aux basses températures, E_σ des échantillons contenant de l'antimoine est comprise entre 0,4 eV et 0,5 eV tandis que C est de l'ordre de $10^2\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

Tableau (8)

Composés	E_σ (eV)	$C\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$
$CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$	0,48	$3\ 10^2$
$CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$	0,45	$2\ 10^2$
$CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$	0,42	$2,3\ 10^2$

Ce résultat suggère un mécanisme de conduction par sauts dû aux porteurs occupant la queue des états localisés.

Le pouvoir thermoélectrique α de nos verres est négatif dans toute la gamme des températures étudiées. Il suit une loi du type :

$$\alpha = -\frac{k}{|e|}\left[\frac{E_\alpha}{kT} + A\right]$$

E_α et A sont des constantes.

D'après le tableau (7), E_α et E_σ du composé $CdGeAs_2$ sont voisins.

Ces résultats suggèrent que le courant électrique dans ce verre est principalement transporté par les électrons des états étendus de la bande de conduction. Dans ces conditions le coefficient A est relié au paramètre δ (qui représente la variation

.../...

du demi gap de mobilité avec la température) par l'expression (44) :

$$A = 1 - \frac{\delta}{k}$$

Pour les autres verres E_α est plus faible que E_σ (Tableau (7)). Cette différence pourrait être expliquée par une conduction ambipolaire où le rapport de mobilité des électrons μ_n à celle des trous μ_p est donné par :

$$\frac{\mu_n}{\mu_p} = \frac{1 + \frac{E_\alpha}{E_\sigma}}{1 - \frac{E_\alpha}{E_\sigma}}$$

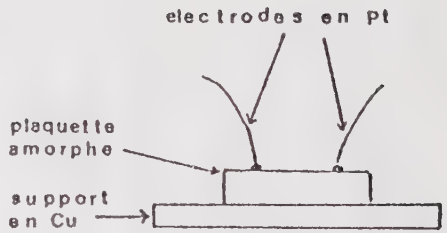
Dans le paragraphe suivant, nous comparons le gap de mobilité avec le champ de commutation, ce qui permet de discuter de la corrélation entre "l'effet ovonic" et les caractéristiques électriques.

II.2. Effets de commutation dans les composés $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ [46]

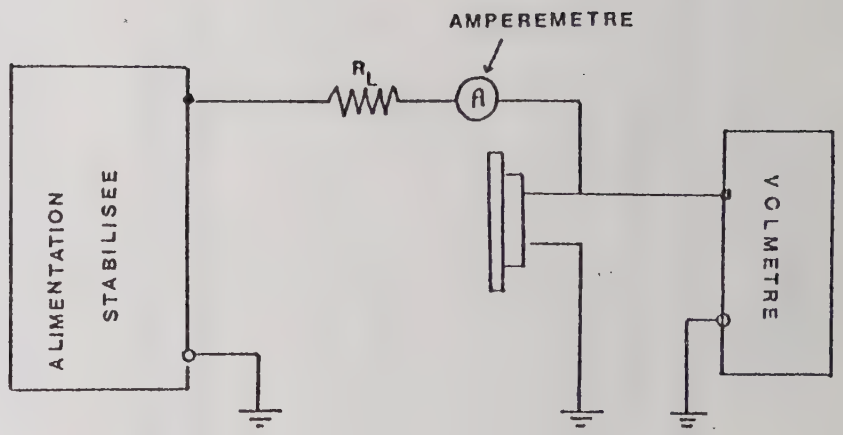
Les échantillons obtenus par trempe à partir de 850°C sont polis en forme de plaquette. Deux fils de platine de diamètre 100 µm sont soudés par décharge électrique sur la même face de la plaquette (montage coplanaire - Fig. 41). La tension aux bornes du dispositif est mesurée par un voltmètre de grande impédance. La résistance de charge R_L sert à limiter le courant, et par conséquent l'effet joule dans la diode, lors du claquage.

Avec le même montage (Figure 41), on obtient selon la valeur de la résistance de charge R_L, soit une commutation à seuil, soit une commutation à mémoire. Pour des valeurs de R_L très grandes, la caractéristique du dispositif présente une résistance négative (Figure 42 a). Le Tableau (9) donne un ordre de grandeur des résistances de charge pour différents fonctionnements. Dans ce montage, la distance entre les électrodes est de 300 µm.

.../...



(A)



(B)

FIG 41 (A) DISPOSITIF DE COMMUTATION A SEUIL ET A MEMOIRE

(B) SCHEMA DU MONTAGE DE MESURE DES CARACTERISTIQUES DE COMMUTATION

Tableau (9)

Composition	Commutation à seuil	Commutation à mémoire
$CdGeAs_2$	5 MΩ > R_L > 80 KΩ	80 KΩ $\geqslant$ R_L
$CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$	5 MΩ > R_L > 80 KΩ	80 KΩ $\geqslant$ R_L
$CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$	0,5 MΩ > R_L > 10 KΩ	10 KΩ $\geqslant$ R_L
$CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$	0,5 MΩ > R_L > 10 KΩ	10 KΩ $\geqslant$ R_L

Les caractéristiques types pour les différents fonctionnements sont indiquées dans la figure 42 .

Le champ critique $\mathcal{E}_t$ en fonctionnement à seuil et celui en fonctionnement à mémoire sont identiques. Ces champs donnés dans le tableau (10), sont mesurés avec des distances entre les électrodes comprises entre 200 et 500μm. L'erreur sur ces mesures est de l'ordre de 25 %.

Tableau (10)

Compositions	$\mathcal{E}_t$ V cm^{-1}
$CdGe_{As_2}$	1,5 10^4
$CdGe_{0,9}Sb_{0,1}As_2$	1 10^4
$CdGe_{0,7}Sb_{0,3}As_2$	5,6 10^3
$CdGe_{0,5}$ $Sb_{0,5}As_2$	3,6 10^3

Le champ critique $\mathcal{E}_t$ obtenu pour le composé $CdGeAs_2$ est en bon accord avec celui obtenu par Baryshev et al [5]. Il décroit lorsque la teneur en antimoine augmente.

.../...

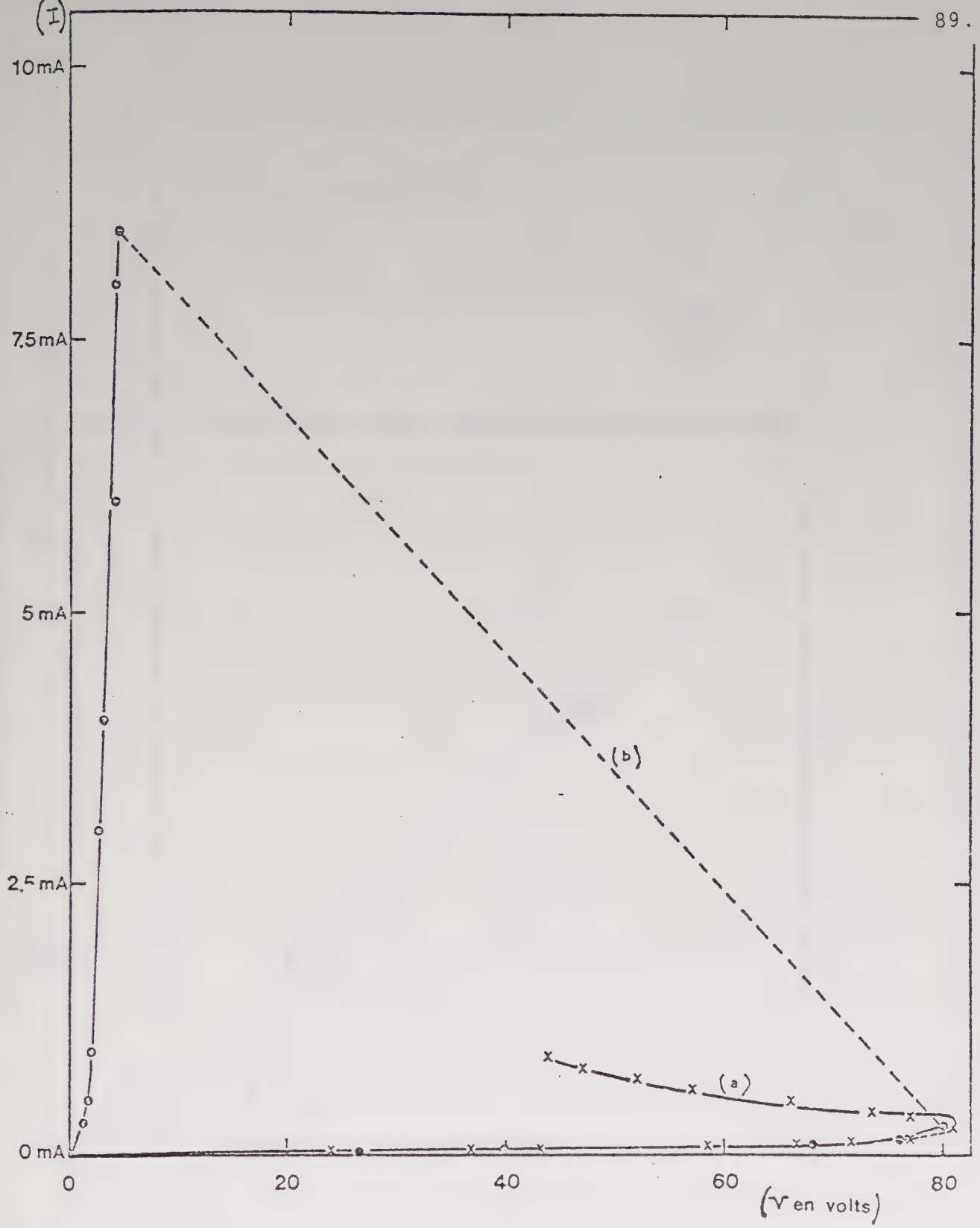


Fig-42 Cd $Ge_{0,5}$ $Sb_{0,5}$ As_2 . d = 200 µm

(a) x R_L = 0,5 MΩ Existence de résistance négative

(b) • R_L = 1 KΩ Commutation à mémoire

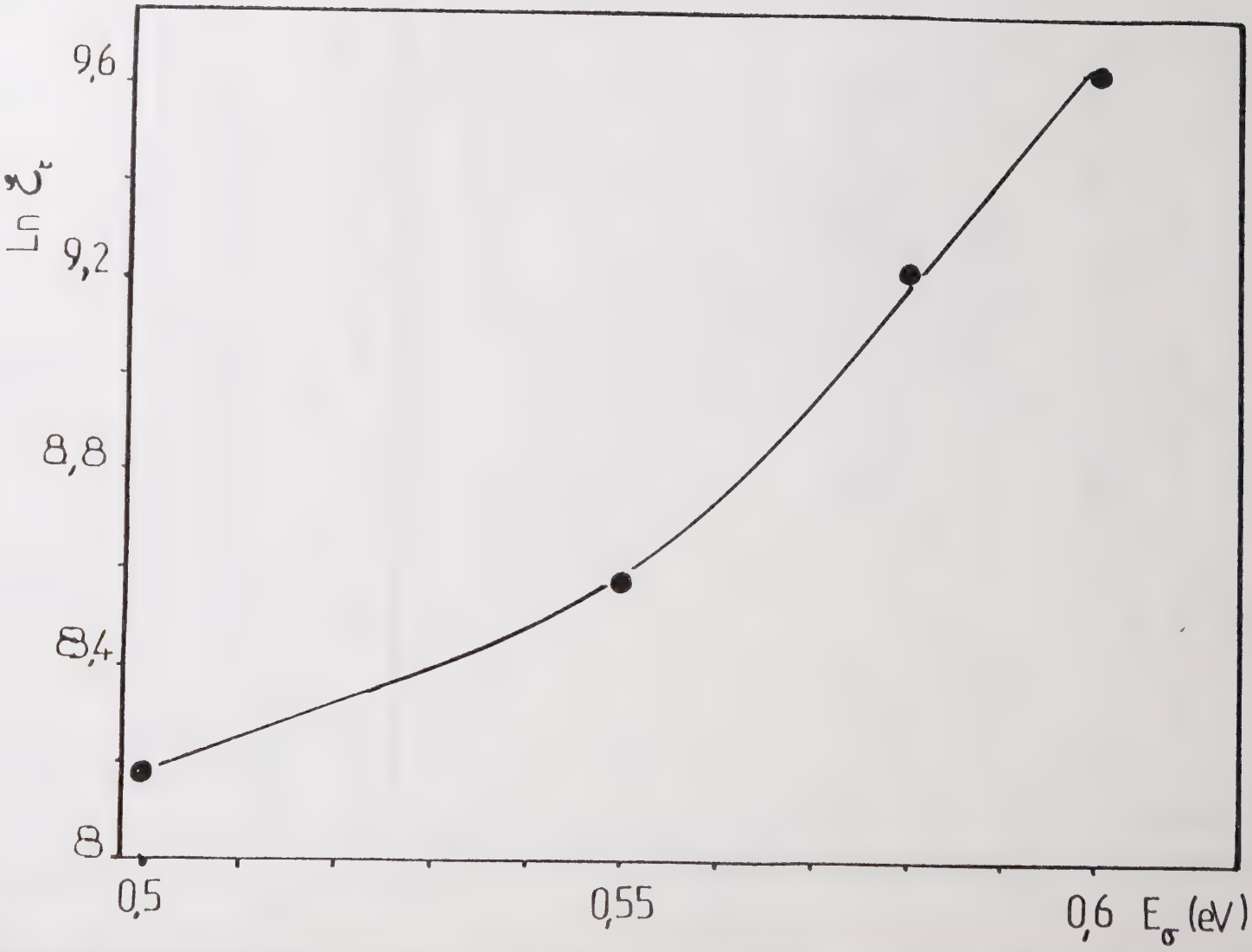


Fig. 43

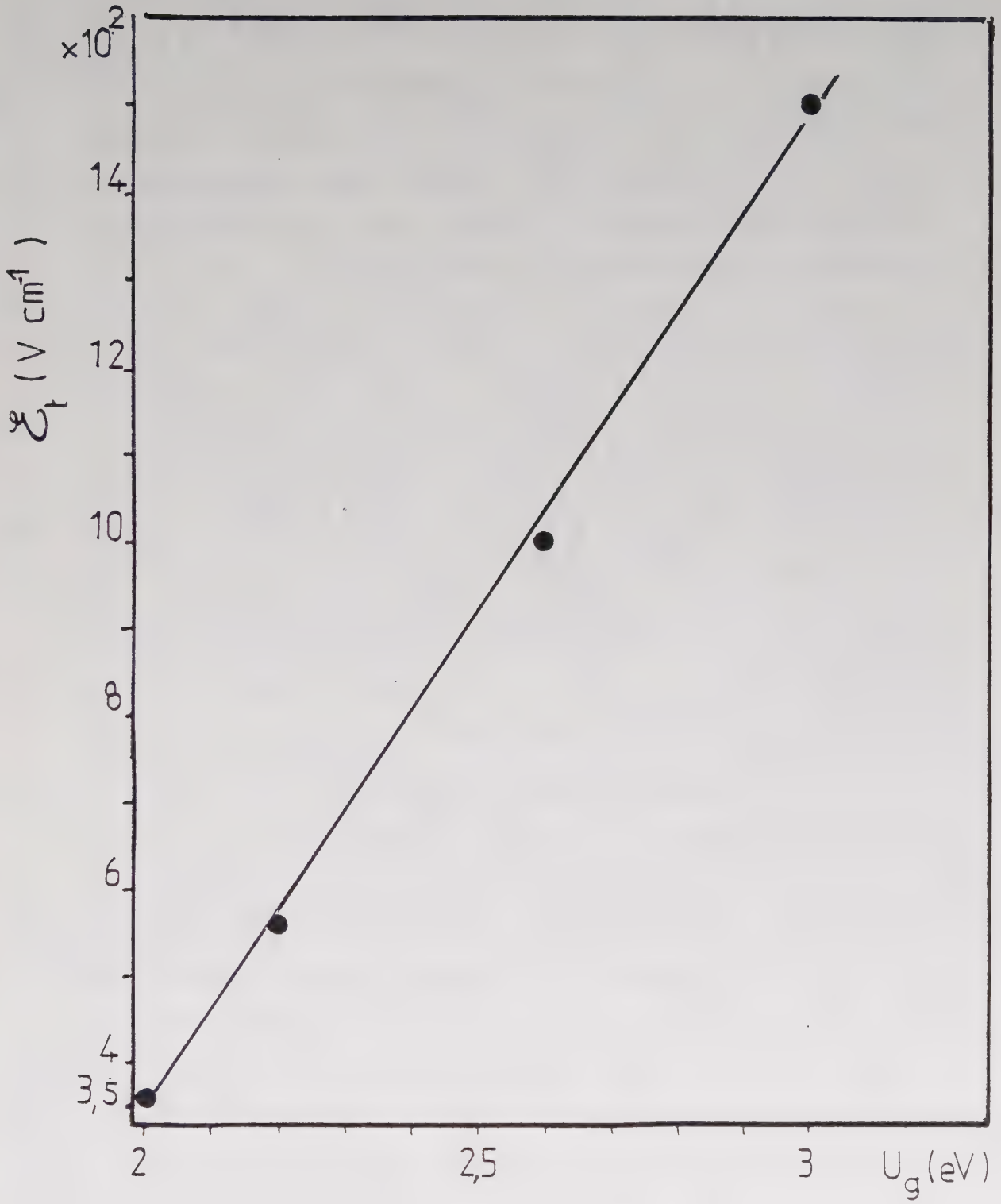


Fig 44

D'une manière générale, on sait qu'un électron de libre parcours moyen ℓ , sous un champ électrique $\mathcal{E}_t$ acquiert une énergie $q\,\mathcal{E}_t\,\ell$ (q étant la charge de l'électron). De ce fait $\mathcal{E}_t$ est comparable aux paramètres énergétiques. Il est donc probable que la variation de $\mathcal{E}_t$ avec la composition est due en partie à la variation de la bande d'énergie interdite. Sur la figure 43, on constate que la relation entre $\mathcal{E}_t$ et le demi gap de mobilité E_g n'est pas simple. Cependant, on note que $\mathcal{E}_t$ est une fonction croissante du gap dans le cas de nos verres.

En ce qui concerne la corrélation entre $\mathcal{E}_t$ et les caractéristiques thermiques, certains auteurs comme Izima et al [47] proposent de relier le champ critique $\mathcal{E}_t$ avec la température de transition vitreuse T_g. Comme, d'une part T_g dépend de la vitesse de chauffage et d'autre part $\mathcal{E}_t$ est comparable aux paramètres énergétiques, il est préférable d'étudier le champ critique en relation avec l'énergie d'activation de relaxation U_g. D'ailleurs kT_g est une fonction linéaire de U_g (Partie I - § I.2.1). Pour les verres $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ avec x compris entre 0 et 0,5, la figure 44 montre que U_g varie avec $\mathcal{E}_t$ selon une expression simple du type (Fig. 44)

$$U_g = a\,\mathcal{E}_t + b$$

avec $\quad a = 8\ 10^{-5}$ eV cm V^{-1}

$\quad\quad b = 1{,}8$ eV.

Comme l'énergie U_g est liée à la notion de rupture de liaisons covalentes faibles (voir Partie I), la relation simple entre U_g et $\mathcal{E}_t$ suggère l'hypothèse suivante : quand le champ appliqué atteint la valeur critique $\mathcal{E}_t$, il est probable que les interactions entre les électrons et les atomes sont suffisamment importantes pour rompre un grand nombre de liaisons covalentes faibles associées à la présence de SB. Les liaisons ainsi perturbées libèrent des électrons de conduction et le dispositif bascule vers l'état de haute conductivité électrique. Cette idée est plausible car selon les expériences en fonction de la température de Wash et al [48], $\mathcal{E}_t$ tend vers zéro quand la température du dispositif tend vers T_g, or la rupture d'un grand nombre de liaisons covalentes faibles se produit aussi à T_g. Et d'après l'hypothèse proposée, il est

.../...

normal que $\mathcal{E}_t$ du dispositif disparait à la transition vitreuse puisqu'il n'existe plus de liaisons covalentes faibles à cette température.

Il est intéressant aussi de discuter de la commutation à mémoire en fonction de la température de dévitrification car ce mode de fonctionnement fait intervenir la cristallisation du canal de courant. Les expériences de cristallisation (Partie I) montrent que la gamme de température de dévitrification diminue lorsque la proportion d'antimoine dans l'échantillon augmente. Ce résultat suggère a priori que la commutation à mémoire est favorisée par la présence de l'antimoine. Or, selon le Tableau (9), il se produit le phénomène contraire. En effet, on constate dans ce tableau que la résistance de charge optimale, pour laquelle le dispositif fonctionne en mémoire, diminue pendant que la teneur en antimoine croît. Etant donné que cette résistance sert à limiter le courant électrique, il faut donc un flux électrique plus grand pour cristalliser le canal de courant lorsque le taux de Sb est plus important. Par conséquent, le fonctionnement en mémoire devient plus difficile lorsque la teneur en antimoine croît. La gamme de température de cristallisation faible n'est donc pas un critère suffisant pour le choix d'un bon matériau de commutation à mémoire. Cependant, si l'on compare les résultats du Tableau (9) avec l'aptitude à la vitrification - Tableau (1) - on constate d'une part que le coefficient de tendance vitreuse K_{g1} augmente avec la teneur en Sb et d'autre part que le fonctionnement en commutation à mémoire devient de plus en plus difficile. L'augmentation de K_{g1} signifie que la température de cristallisation s'éloigne de la transition vitreuse T_g et se rapproche de la fusion T_f, puisque :

$$K_{g1} = \frac{T_{co} - T_g}{T_f - T_{co}}$$

Ces observations montrent que le matériau qui commute facilement vers l'état mémoire doit posséder un K_{g1} faible c'est à dire T_{co} proche de T_g. Ce résultat confirme la proposition énoncée par d'autres auteurs [49] . Pour le retour à l'état non conducteur,

.../...

il faut fondre le canal et tremper le matériau. Ce retour ne peut donc s'effectuer que par des pulses de courant important et de courte durée. On observe que le retour à l'état initial du compose $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ s'effectue plus facilement et avec un pulse de courant plus faible que celui du composé $CdGeAs_2$. En effet, les diodes dont les électrodes sont distantes l'une de l'autre de 300 μm, reviennent à l'état initial par un pulse de l'ordre de 400 mA pour le $CdGeAs_2$ et 30 mA pour le $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$.

L'intensité du pulse de courant et la facilité du retour à l'état non conducteur sont probablement dues à la faible température de fusion et à la grande valeur de K_{g1}. Quoiqu'il en soit, on pourra noter que K_{g1} du $CdGeAs_2$ est plus faible que K_{g1} du $CdGe_{0,5}Sb_{0,5}As_2$ et que le point de fusion du premier composé est plus élevé que celui du deuxième produit.

En résumé, on peut dégager de ces études les idées suivantes :

a) Le champ critique de claquage $\mathcal{E}_t$ des verres étudiés est relié à l'énergie d'activation de relaxation U_g par une expression simple tandis que l'expression entre $\mathcal{E}_t$ et le demi gap de mobilité E_g est complexe. Cependant, on note que $\mathcal{E}_t$ est une fonction croissante de U_g comme de E_g.

b) La cristallisation du canal de courant est aisée lorsque le matériau possède une température de fusion nettement distincte de celle de la cristallisation et une gamme de température de transition vitreuse T_g proche de la plage de cristallisation, c'est à dire un coefficient K_{g1} petit.

c) Le retour du dispositif à l'état initial non conducteur s'effectue aisément lorsque la température de fusion de l'élément actif est faible et le coefficient K_{g1} est important.

En conséquent, un bon matériau pour le dispositif de commutation à mémoire est caractérisé par un coefficient K_{g1} à la fois grand pour faciliter le retour à l'état amorphe et petit pour faciliter la mémorisation. Il est donc impossible de trouver un tel matériau. En général, on préfère choisir K_{g1} faible [49]. Il y a donc un risque que le retour de la diode à l'état initial ne soit pas parfait. Dans ce cas une question se pose : Quel est

.../...

le taux de matériau cristallin que le dispositif peut contenir dans les plus mauvaises conditions de retour à l'état non conducteur ?

L'étude de la conductivité électrique, d'un milieu amorphe contenant des précipités cristallins, abordée dans le paragraphe suivant fournira une ébauche de réponse à cette question.

II.3. Conductivité électrique à l'ambiant des verres $CdGeAs_2$ contenant des germes cristallins.

Les échantillons utilisés dans ces expériences sont préparés dans les mêmes conditions que ceux destinés à "l'étude de la cristallisation par analyse d'image" (Partie I - § III.5), c'est à dire que l'élaboration du composé $CdGeAs_2$ amorphe est effectuée sous un vide secondaire. Les recuits isothermes sont effectués à 410°C. Le régime de chauffage jusqu'à la température de recuit est de 3 deg.mn^{-1}. Après traitement thermique, les échantillons sont ramenés à l'ambiante par une trempe à l'air.

La figure 45 montre la variation de la conductivité électrique σ_{amb} mesurée à l'ambiante sur des échantillons recuits à 410°C en fonction de la durée t de l'isotherme. On observe que σ_{amb} augmente brusquement d'un facteur 10^3 au bout d'une dizaine de minutes de traitement thermique et tend à se stabiliser après 15 mn. L'analyse d'image sur ces échantillons permet d'évaluer les taux de matériau cristallisé correspondant à cette brusque augmentation. Sur la figure 46, qui représente σ_{amb} en fonction de la teneur x de matériau cristallin, on constate que la conductivité varie rapidement pour x compris entre 30 et 40 %. La théorie de Landauer prévoit cette brusque augmentation avec une valeur $1,4\ 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ pour σ_a et $4\ 10^{-1}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ pour σ_c. Par ailleurs, on peut noter que la conductivité électrique de $CdGeAs_2$ amorphe à l'ambiante qui est de l'ordre de $10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ est en bon accord avec la valeur de σ_a. La conductivité électrique du composé $CdGeAs_2$ cristallin élaboré par Cervinka et al est de l'ordre de $5\ 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ est inférieure à σ_c qui est théoriquement la conductivité électrique des germes cristallins. Cette différence est due probablement à l'existence des défauts physiques et chimiques à l'interface matrice-précipité.

.../...

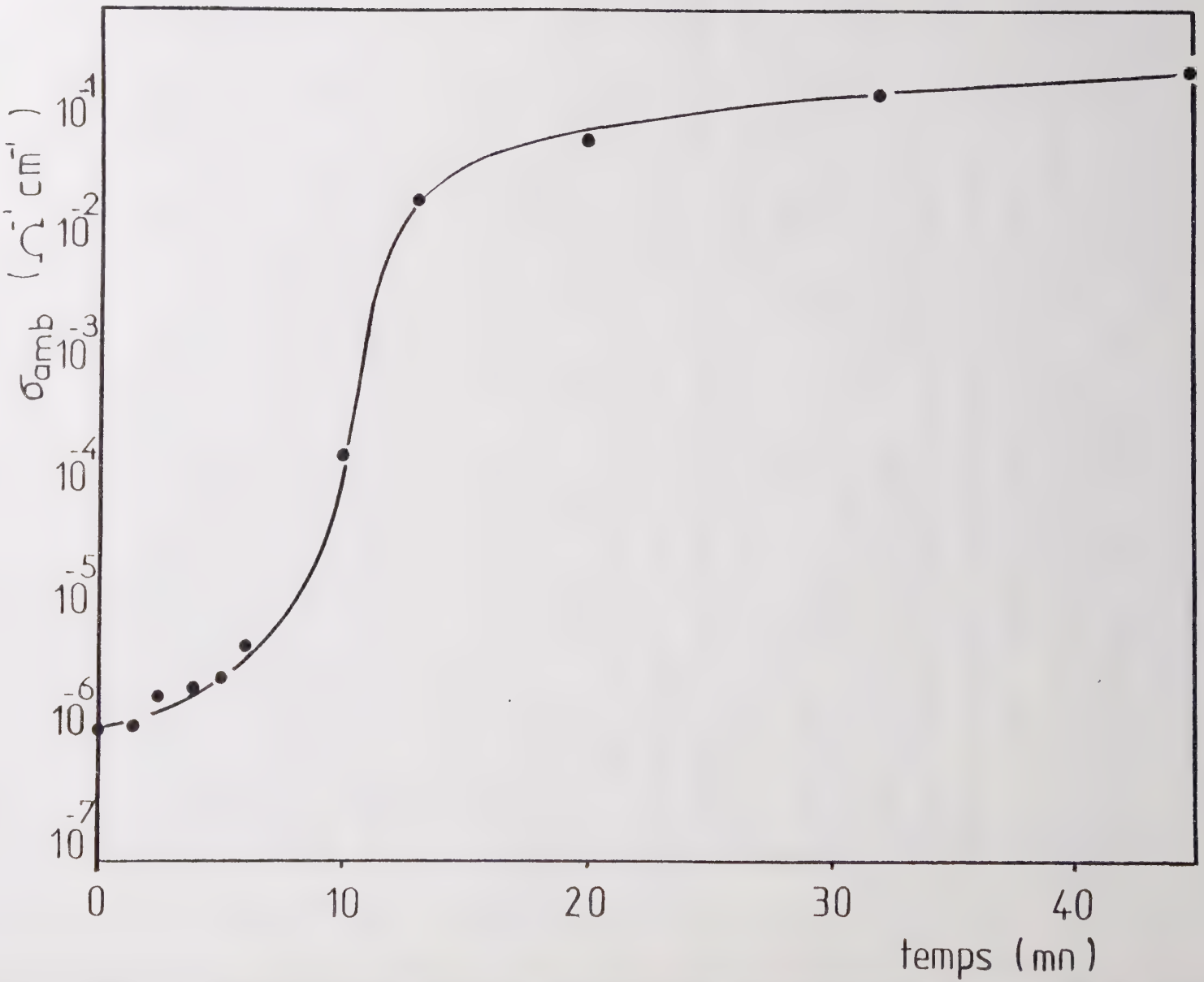

σ_{amb} (Ω^{-1} cm^{-1})
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
0
10
20
30
40
temps (mn)

Fig 45

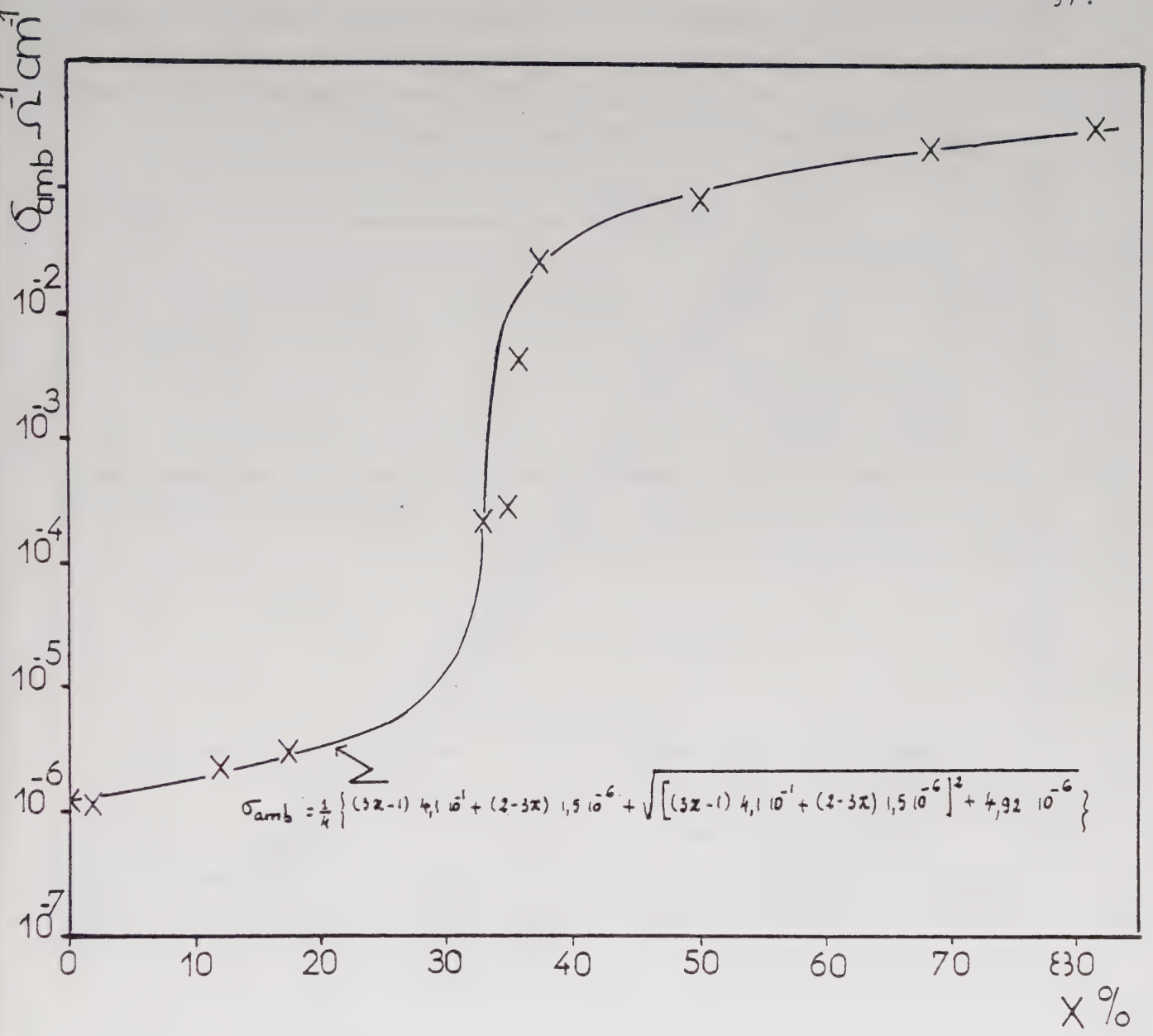

$\sigma_{amb}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
0
10
20
30
40
50
60
70
80
X %
$\sigma_{amb} = \frac{1}{4}\left\{(3x-1)\ 4{,}1\ 10^{-1} + (2-3x)\ 1{,}5\ 10^{-6} + \sqrt{\left[(3x-1)\ 4{,}1\ 10^{-1} + (2-3x)\ 1{,}5\ 10^{-6}\right]^2 + 4{,}92\ 10^{-6}}\right\}$

Fig 46

En dehors de la zone critique, le modèle de Landauer présente un léger écart avec les résultats expérimentaux. Ce décalage n'est pas décelable sur la figure 46, car l'échelle logarithmique du schéma réduit fortement la différence entre la théorie et l'expérience. Cependant, d'après le modèle de Landauer, lorsque σ_a/σ_c est très inférieur à 1, on a :

$$\sigma_{amb} \sim \frac{\sigma_c(3X - 1) + \sigma_c|3X - 1|}{4}$$

d'où pour $3X < 1$ (c'est à dire $X < \frac{1}{3}$) $\quad \sigma_{amb} \sim 0$

pour $3X > 1$ (c'est à dire $X > \frac{1}{3}$) $\quad \sigma_{amb} \sim \frac{6}{4}(X - \frac{1}{3})\sigma_c$

Donc, dans le cas où X est grand, le modèle de Landauer prévoit une variation linéaire de σ_{amb} avec X. Expérimentalement, ce n'est pas le cas (Figure 47). Selon la théorie de percolation par site, σ_{amb} est de la forme :

$$\sigma_{amb} \propto (X - X_c)^n$$

où X_c est le seuil de percolation.

Cette loi rend compte de tous les points expérimentaux pour $n = 1,5$ et $X_c = 0,3$.

Bien que ce modèle est plus fin que l'équation de Landauer, cependant les seuils critiques prévus par les deux théories sont du même ordre de grandeur. Or, selon Landauer la position seuil X_c est indépendante de la composition chimique lorsque σ_c est très supérieure à σ_a. Ce résultat montre que le canal de courant des diodes "Ovonic" à mémoire, élaborées avec un semi-conducteur amorphe quelconque, peut contenir jusqu'à 30 % de matériau cristallin dans l'état non conducteur lors des mauvais retours.

.../...

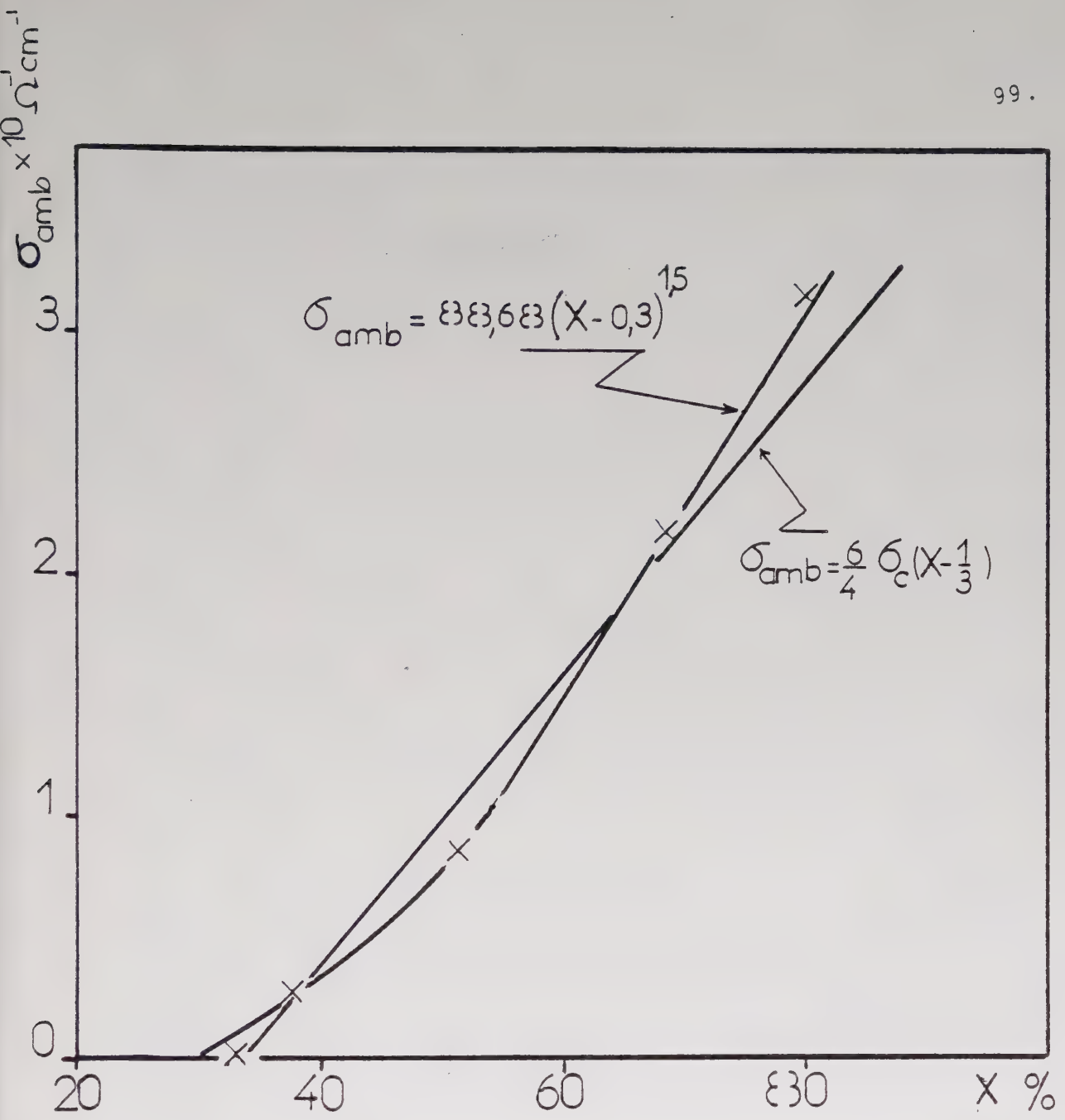

$\sigma_{amb} \times 10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$
$\sigma_{amb} = 383,683 (X - 0,3)^{1,5}$
$\sigma_{amb} = \frac{6}{4} \sigma_c (X - \frac{1}{3})$
0
1
2
3
20
40
60
80
X %

Fig 47

CONCLUSIONS

A -

L'étude des caractéristiques thermiques des verres $CdGe_{1-x}Sb_xAs_2$ par analyse thermique différentielle de la température ambiante jusqu'à leur température de fusion à différentes vitesses de chauffage montre que pour chaque composé les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c dépendent du régime de montée en température. Elles deviennent plus élevées lorsque la vitesse de chauffage est plus rapide. En fonction de la composition, on constate que ces plages de températures de transition vitreuse et de cristallisation ainsi que les températures de fusion T_f diminuent lorsque le taux d'antimoine dans l'alliage croit.

La connaissance des 3 paramètres T_g , T_c , T_f permet de calculer le coefficient de tendance vitreuse K_{g1} proposé par Hruby. Le critère de Hruby concernant ce coefficient est vérifié sur nos verres. La diminution de T_g , T_c et de la microdureté mesurée à l'ambiante lorsque la teneur en Sb dans la composition augmente, laisse supposer que les liaisons Ge-As sont plus rigides que les liaisons Sb-As.

Par ailleurs, la substitution des atomes Ge du verre $CdGeAs_2$ par des atomes Sb entraîne une augmentation de la capacité calorifique. Ce dernier résultat semble indiquer que les atomes oscillent plus aisément en présence des nouveaux atomes.

Nos expériences de dévitrification sur le composé $CdGeAs_2$ amorphe en régime dynamique suggèrent que la cristallisation dépend de la germination, et que la courbure de $Ln\ (q/T_c^2)$ en fonction de $1/T_c$ à grande vitesse de chauffage pourrait s'expliquer par la variation du nombre de germes avec le régime de montée en température q. En effet, l'analyse d'image sur ces échantillons recuits à deux vitesses de chauffage différentes montre que le nombre et la taille moyenne des germes varient quand on passe de 3 à 20 deg mn^{-1}. Ce résultat est en faveur du modèle de cristallisation proposé, c'est à dire de la cinétique de cristallisation contrôlée par une même énergie d'activation quel que soit le régime de chauffage.

Ainsi, d'après ce travail, l'énergie d'activation de relaxation U_g à la transition vitreuse, le coefficient $\lambda \left[= d(1/K_{g1}) / d(Lnq)\right]$ et l'énergie d'activation de cristallisation E_c pourraient caractériser l'état amorphe indépendamment du régime de chauffage.

B -

Quant à la commutation, on observe que plus on remplace le germanium par de l'antimoine, plus le champ seuil $\mathcal{E}_c$ devient faible.

On remarque cependant que $\mathcal{E}_t$ varie linéairement avec l'énergie d'activation de relaxation U_g à la température de transition vitreuse. Cette observation permet de penser que les liaisons faibles associées à la présence de Sb seraient rompues en grand nombre lorsque le champ appliqué atteint la valeur critique $\mathcal{E}_t$ et libéreraient des électrons de conduction. C'est le moment de bascule de nos diodes de l'état de faible conductivité électrique à l'état de haute conductivité électrique.

Nous avons mesuré aussi la conductivité électrique σ_{amb} à l'ambiant des verres $CdGeAs_2$ après recuits près de la température de cristallisation, en fonction de la teneur des précipités cristallins. Les résultats montrent que l'échantillon amorphe peut devenir conducteur sans qu'il soit totalement cristallisé : avec au moins 40 % de matière cristalline. Ce taux semble être indépendant de la composition.

En résumé, Si les impuretés jouent un rôle important dans les semi-conducteurs cristallins, il semble que les éléments vitrifiants ont un rôle comparable dans les verres semi-conducteurs.

REFERENCES

[1] A. Hruby-zeck. J. Phys. B22 (1972) 1187.

[2] H.S. Chen - Applied Physics Letters, Vol. 29, N° 1 (1976).

[3] D.D. Thornburg and R.I. Johnson - J. of Non-cryst.Sol. 17 (1975) 2.

[4] L. Cervinka, A. Hruby, M. Matyas, T. Simecek, J. Skacha, M. Stourac, J. Tauc, V. Vorlicek and P. Hoscl - J. of Non-cryst. Sol. 4 (1970) 258.

[5] V.G. Baryshev, N.S. Bottivets, Soviet Physics semiconductors VoL 4, N° 6 (1970) 983.

[6] M.V.Vol'Kenshtein and D.B.Ptitsyn - Soviet Physics Technical Physics Vol. 1, N° 10,

[7] G.M. Bartenev - The structure and mechanical properties of inorganic glasses (Transl. by F.F. Jaray) (1970).

[8] J.D. Mackenzie - Modern Aspects of the vitreous state (1964) p. 105. Vol. 3 -

[9] Cornelius T. Moynihan, Allan J. Easteal, James Wilder - The Journ. of Physical Chemistry Vol. 78, N° 26 (1974).

[10] Bernhard Wunderlich - J. Phys. Chem. 64 (1960) 1052.

[11] J.M. Hutchinson and A.J. Kovacs - The structure of non-crystalline materials - Proceedings of the Symposium held in Cambridge, England, September 1976 - Ed. by P.H. Gaskell.

[12] Aniuta Winter-Klein - Verres et réfractaires - N° 4 (1953 p. 217.

[13] Ch. Igonet - Verres Réfract. Vol. 29, N° 3 (1975).

[14] Homer E. Kissinger - J. of Research of the National Bureau of Standards Vol. 57, N° 4 (1956) 217.

[15] Tran Huu Danh, A. Defresne et M. Soustelle - J. of Therm. Anal. Vol. 18 (1980) 169.

.../...

[16] P. Barret, J. Chim. Phys. 70 (1973) 225.

[17] A. Souchon - Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Avril 1977.

[18] P. Barret, Cinétique hétérogène, Gauthier-Villars Ed., p. 258 (1973).

[19] H.J. Borchardt et F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 41.

[20] A. Hruby and L. Stourac - Mat. Res. Bull. Vol. 6, 1971, p. 247.

[21] L. Cervinka, R. Hosemann and W. Vogel- J. of non crystal. Solids 3 (1970) 294.

[22] L. Cervinka, H. Hruby, M. Matyas, T. Simesck, J. Skacha, L. Stourac, J. Tauc, V. Vorlicek and P. Hoschl - J. of non crystal. Solids 4 (1970) 258.

[23] S.U. Dzhalilov and K.I. Rzaev - Phys. Stat. Sol. 20 (1967) 261).

[24] B.T. Kolomiets, V.M. Lyubin and V.P. Shilo, Inorg. Mat. USSR, 7 (1971) 751.

[25] N.A. Gorjunova, S.I. Radautsan, G.S. Kuqmznko and R.J. Ljalikova - Amorphous and Liquid Semiconductors (Proceedings of the Fifth International Conference) - Garmish Partenkirchen, Germany (1973).

[26] Catherine Esnault- Rapport de stage effectué au CEN.S. Service de Chimie Physique - présenté à l'IUT d'Orsay (1976).

[27] Nguyen Van Dong, Tran Huu Danh, B. Auguin et A. Defresne - Fourth International Conference - The Physics of non-crystal. Sol. - Clausthal-Zellerfeld, Sept. 1976.

[28] M. Prod'homme - Physics and Chemistry of glasses Vol. 9, n° 3 (1968).

[29] M.H. Cohen and David Turnbull - The J. of Chem. Phys. Vol. 31, N° 5 (1959) 1164.

[30] D. Turnbull and M.H. Cohen - The J. of Chem. Phys. Vol. 34, N° 1 (1961) 120.

.../...

[31] Subhash Risbud - Journ. of the Amer. Ceram. Soc. Vol. 57, N° 6 (1974) 272.

[32] S. Risbud, J. of the Amer. Ceram. Soc. - Discussions and notes Vol. 56 (1973) 440.

[33] Rolf Landauer - Journ. of Applied Physics Vol. 23, N° 7 (1952) 779.

[34] P. Gilles de Gennes - La Recherche n° 72, Vol. 7 (1976) 919.

[35] Vinod K.S. Shaute and S. Kirkpatrick - Adv. Phys. 20, 326 (1971).

[36] J.M. Hammerley - J. of Math. Phys. Vol. 2, N° 5 (1961) 728.

[37] J. Gurland - Trans. of the Metal. Soc. of AIME 642, Vol. 236 (1966).

[38] S. Kirkpatrick - Phys. Rev. Letters Vol. 27, N° 25 (1971) 1722.

[39] S. Kirkpatrick - Sol. State Communications Vol. 12 (1973) 1279.

[40] H.K. Henisch, E.A. Fagen and S.R. Ovshinsky - Journ. of non-crystal. Solids 4 (1970) 538.

[41] Nguyen Van Dong, Tran Huu Danh, B. Auguin, and A. Defresne - Phys. Stat. Sol.(a) 33, 295 (1976).

[42] R. Callerts, M. Denoyer, F.H. Hashmi, P. Nagels - Discuss Faraday Soc. N° 50 (1971) 27.

[43] J. Tauc, L. Stourac, V. Vorlicek, M. Zavetova -

[44] N.F. Mott and E.A. Davis - "Electronic processes in non-crystalline materials" Second Edition - Clarendon Press - Oxford 1979.

[45] P. Nagels, R. Colson, and L. Van Gool - Journ. of non-crystal. Solids 35 et 36 (1980) 427-432.

[46] Tran Huu Danh and Nguyen Van Dong - Proceedings of the Sixth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Electronic phenomena in non-crystalline semiconductors, Ed. by B.T. Kolomiets, Leningrad, USSR (1975) 372.

.../...

[47] S. IIzima, Michio Sugi, Makato Kikuchi and Tanaka K. Solids state communications - Pergamon Press, Vol. 8 (1970) p. 153.

[48] P.J. Walsh and Ruth Vogel and Edgar J. Evans - Physical Review, Vol. 78, N° 3 (1969) 1274.

[49] I. Kumurdjian et J.F. Pere - B.I.S.T. - CEA 194 (1974) 47.

[50] Microscopie quantitative - Robert T. Dehoff et Frederick N. Rhines - Trad. par Jean Montuelle Masson et Cie, 1972.

ANNEXES

I - Table des valeurs numériques de la fonction

$$F(T_c) = \int_{300}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau \quad \text{pour} \quad \frac{E_n}{k} = 6.24\ 10^3$$

T_c	$F(T_c)$		T_c	$F(T_c)$
700	5,636		760	14,305
710	6,646		770	16,500
720	7,806		780	18,970
730	9,132		790	21,743
740	10,644		800	24,845
750	12,361		810	28,309

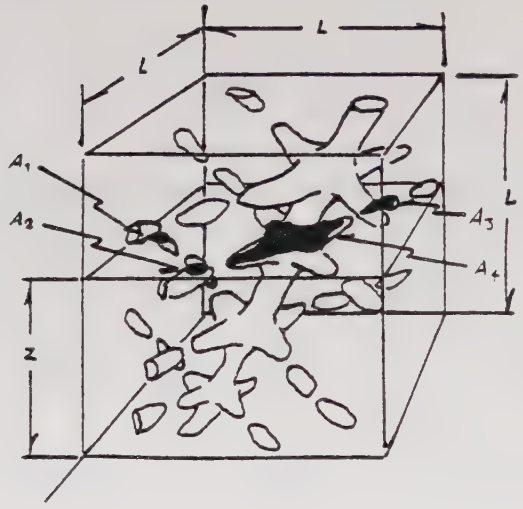
II - Mesure de la fraction volumique à partir des mesures de surface [50]

Pour obtenir la fraction X de matériau cristallisé en volume, on mesure la moyenne $\bar{A}$ de la quantité de matériau cristallisé par unité de surface à partir de l'examen des micrographies. La valeur de ce paramètre est égale à celle de X.

.../...

En effet, soit un cube de côté L dans lequel une des micrographies de surface cristallisée $S_c(Z)$ occupe le plan à la hauteur Z (figure a), le volume total V_c de matériau cristallisé dans ce cube est :

$$V_c = \int_0^L S_c(Z)\, dZ$$



$S_c(z) = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$

Figure a

Dans ce plan à la hauteur Z, la surface de matériau cristallisé par unité d'aire est donc :

$$A(Z) = \frac{S_c(Z)}{L^2}$$

L^2 étant la surface totale à la hauteur Z.
Comme X est défini par

$$X = \frac{V_c}{L^3}$$

on obtient :

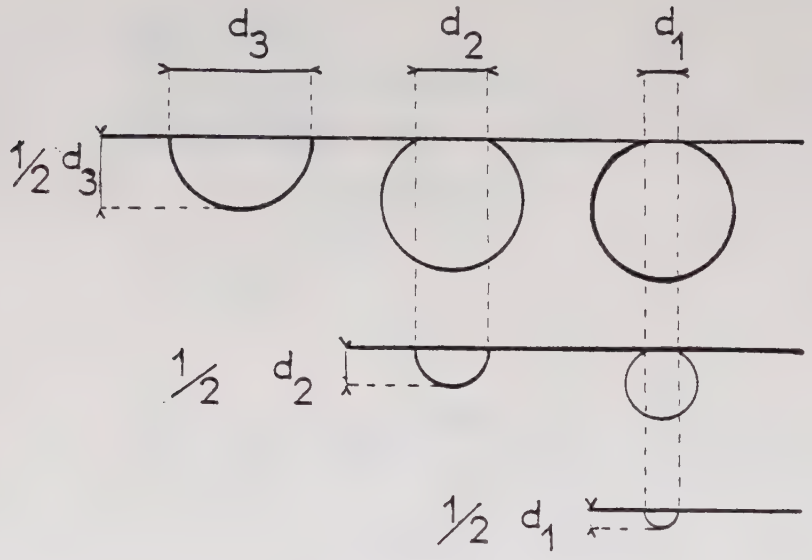
$$X = \frac{\int_0^L S_c(Z)\, dZ}{L^3}$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L \frac{S_c(Z)}{L^2}\, dZ$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L A(z)\, dz \qquad \text{d'où } X = \overline{A}$$

III - Distribution de la dimension des particules dans l'unité de volume à partir de mesures sur des microsections planes : Méthode de Schwartz - Saltykov [50].

Dans cette méthode on suppose que les particules sont de forme sphérique. Considérons un système de sphéres ayant plusieurs tailles, coupé par un plan. Lorsqu'on dénombre les sections de même diamètre, on observe que certaines de ces sections peuvent provenir de sphéres de diamètre supérieur.



Dans la figure ci-dessus, le nombre total des sections $N_A(1)$ des particules de diamètre d_1 est égal à :

$$N_A(1) = N_A(1, 1) + N_A(1, 2) + N_A(1, 3)$$

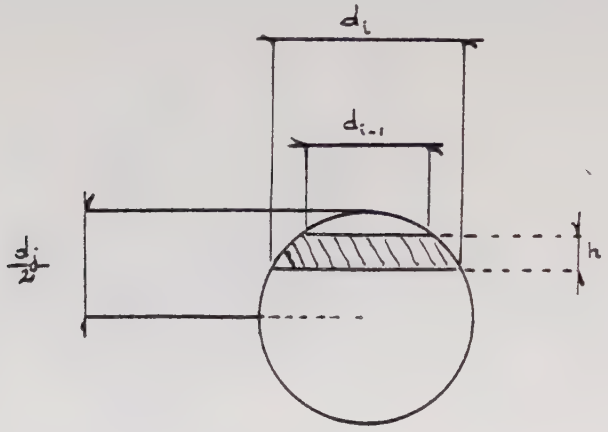
L'indice A indique qu'il s'agit de quantité surfacique.
Le premier chiffre indique la section observée sur la micrographie.
Le deuxième chiffre se rattache au diamètre de la particule à laquelle appartient la section, soit dans le cas général :

$$N_A(1) = \sum_{j=1}^{k} N_A(1, j)$$

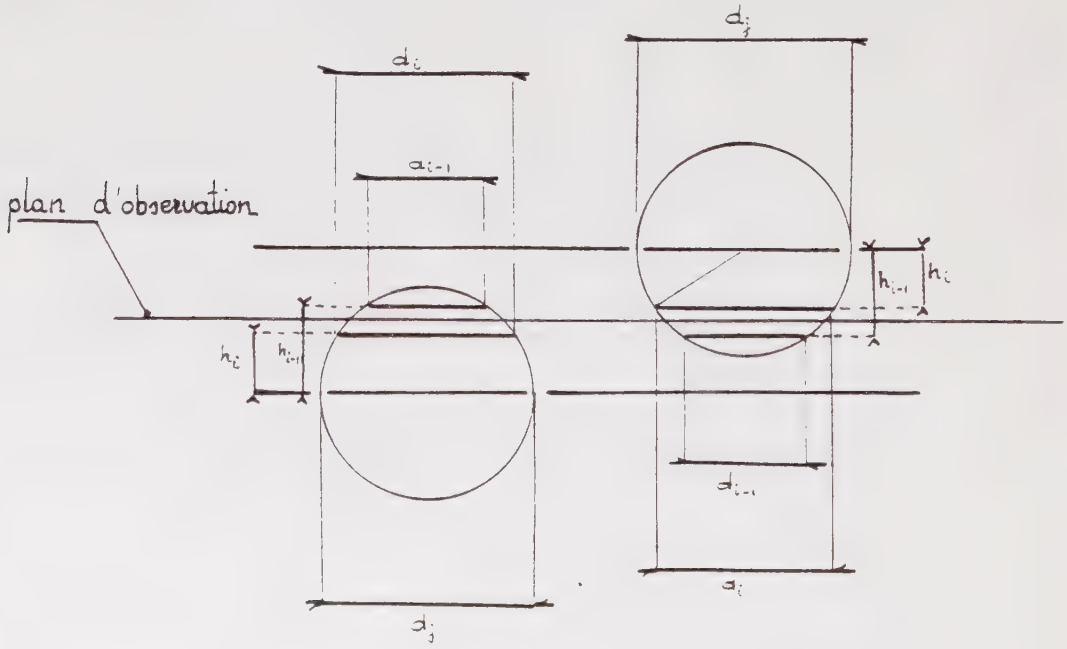
.../...

k étant le nombre de groupes de particules. En effet, les dimensions des particules sont partagées en autant de groupes qu'on le désire, en fonction de la précision souhaitée.

Considérons une tranche de particule de hauteur h comprise entre les sections planes de diamètre d_{i-1} et d_i,



Les particules du $j^{ème}$ groupe qui sont à l'origine des sections de diamètre compris entre d_{i-1} et d_i (toutes sections de diamètre compris entre d_{i-1} et d_i sont assimilées aux sections de diamètre d_i) doivent être situées dans une tranche de solide de hauteur $(h_{i-1} - h_i)$ de part et d'autre du plan considéré, (voir figure ci-dessous)



Par conséquent, si dans l'unité de volume il y a $N_v(j)$ particules de diamètre d_j, le nombre de sections $N_A(i, j)$ de diamètre compris entre d_{i-1} et d_i est donné par :

$$N_A(i, j) = 2 [h_{i-1} - h_i] N_v(j)$$

soit Δ le rapport du diamètre maximum D_{max} au numéro k de groupe, d_i est alors égal à :

$$d_i = i \Delta$$

Selon la figure c on a :

$$h_i^2 + \frac{d_i^2}{4} = \frac{d_j^2}{4}$$

$$h_{i-1}^2 + \frac{d_{i-1}^2}{4} = \frac{d_j^2}{4}$$

d'où

$$h_i = \frac{\Delta}{2} \sqrt{j^2 - i^2}$$

$$h_{i-1} = \frac{\Delta}{2} \sqrt{j^2 - (i - 1)^2}$$

et donc

$$N_A(i, j) = \Delta \left[\sqrt{j^2 - (i - 1)^2} - \sqrt{j^2 - i^2} \right] N_v(j)$$

Dans le cas simple où k = 3, c'est à dire j = 1, 2 et 3 on a :

Pour j = 1, i = 1

$$N_A(1, 1) = N_v(1) \Delta$$

Pour j = 2, i = 1

$$N_A(1, 2) = N_v(2) \Delta (2 - \sqrt{3}) = 0{,}26795\ N_v(2)\Delta$$

.../...

Pour j = 2, i = 2

$$N_A(2, 2) = N_v(2)\ \Delta\ (\sqrt{3}) = 1{,}73205\ N_v(2)\ \Delta$$

Pour j = 3, i = 1

$$N_A(1, 3) = N_v(3)\ \Delta\ (3 - \sqrt{8}) = 0{,}17157\ N_v(3)\ \Delta$$

Pour j = 3, i = 2

$$N_A(2, 3) = N_v(3)\ \Delta\ (\sqrt{8} - \sqrt{5}) = 0{,}59236\ N_v(3)\ \Delta$$

Pour j = 3, i = 3

$$N_A(3, 3) = N_v(3)\ \Delta\ (\sqrt{5}) = 2{,}23607\ N_v(3)\ \Delta$$

Par ailleurs on a :

$$N_A(1) = N_A(1, 1) + N_A(1, 2) + N_A(1, 3)$$

$$N_A(2) = N_A(2, 2) + N_A(2, 3)$$

$$N_A(3) = N_A(3, 3)$$

d'où :

$$N_A(1) = N_v(1)\ \Delta + 0{,}26795\ N_v(2)\ \Delta + 0{,}17157\ N_v(3)\ \Delta$$

$$N_A(2) = 1{,}75205\ N_v(2)\ \Delta + 0{,}59236\ N_v(3)\ \Delta$$

$$N_A(3) = 2{,}23607\ N_v(3)\ \Delta$$

De ces 3 équations on peut déduire $N_v(1)$, $N_v(2)$, $N_v(3)$ soit :

$$N_v(1) = \frac{N_A(1)}{\Delta} - 0{,}1547\ \frac{N_A(2)}{\Delta} - 0{,}036\ \frac{N_A(3)}{\Delta}$$

$$N_v(2) = 0{,}5744\ \frac{N_A(2)}{\Delta} - 0{,}1529\ \frac{N_A(3)}{\Delta}$$

$$N_v(3) = 0{,}4472\ \frac{N_A(3)}{\Delta}$$

Dans le cas de k groupes on obtient :

$$N_V(j) = \frac{\alpha(j, k)\, N_A(i) - \alpha(j, i+1)\, N_A(i=1) - \ldots - \alpha(j, k)\, N_A(k)}{\Delta}$$

Pour nos expériences nous avons adopté 15 groupes (k = 15). Ci-dessous la table de Saltikov des coefficients $\alpha(i, j)$ pour k = 15.

-- TABLE DE SALTYKOV DES COEFFICIENTS POUR LE CALCUL DE LA RÉPARTITION DES PARTICULES A PARTIR DES DIAMÈTRES.

	Coefficients, $\alpha[i,j]$														
	$N_A(1)$	$N_A(2)$	$N_A(3)$	$N_A(4)$	$N_A(5)$	$N_A(6)$	$N_A(7)$	$N_A(8)$	$N_A(9)$	$N_A(10)$	$N_A(11)$	$N_A(12)$	$N_A(13)$	$N_A(14)$	$N_A(15)$
$N_V(1)$	+1.0000	0.1547	0.0360	0.0130	0.0061	0.0033	0.0020	0.0013	0.0009	0.0006	0.0005	0.0004	0.0003	0.0002	0.0001
$N_V(2)$		+0.5774	0.1529	0.0420	0.0171	0.0087	0.0051	0.0031	0.0021	0.0015	0.0010	0.0009	0.0006	0.0005	0.0004
$N_V(3)$			+0.4472	0.1382	0.0408	0.0178	0.0093	0.0057	0.0037	0.0026	0.0018	0.0013	0.0010	0.0007	0.0007
$N_V(4)$				+0.3779	0.1260	0.0386	0.0174	0.0095	0.0058	0.0038	0.0027	0.0020	0.0015	0.0012	0.0009
$N_V(5)$					+0.3333	0.1161	0.0366	0.0168	0.0094	0.0059	0.0040	0.0028	0.0021	0.0016	0.0013
$N_V(6)$						+0.3015	0.1081	0.0346	0.0163	0.0091	0.0058	0.0041	0.0028	0.0022	0.0016
$N_V(7)$							+0.2773	0.1016	0.0329	0.0155	0.0090	0.0057	0.0040	0.0029	0.0022
$N_V(8)$								+0.2582	0.0961	0.0319	0.0151	0.0088	0.0056	0.0039	0.0028
$N_V(9)$									+0.2425	0.0913	0.0301	0.0146	0.0085	0.0055	0.0039
$N_V(10)$										+0.2294	0.0872	0.0290	0.0140	0.0083	0.0054
$N_V(11)$											+0.2182	0.0836	0.0280	0.0136	0.0080
$N_V(12)$												+0.2085	0.0804	0.0270	0.0132
$N_V(13)$													+0.2000	0.0776	0.0261
$N_V(14)$														+0.1925	0.0750
$N_V(15)$															+0.1857
N_P	1.0000	0.4227	0.2583	0.1847	0.1433	0.1170	0.0988	0.0856	0.0753	0.0672	0.0610	0.0553	0.0511	0.0472	0.0441